DIGLYCERIDCHROMOPHORSYSTEME ALS BAUSTEINE FÜR ORGANISIERTE SCHICHTVERBÄNDE

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Jürgen Heesemann
aus Kassebruch

Göttingen 1976

DIGLYCERIDCHROMOPHORSYSTEME ALS BAUSTEINE FÜR ORGANISIERTE SCHICHTVERBÄNDE

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Jürgen Heesemann
aus Kassebruch

Göttingen 1976

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7
Referent: Prof. Dr. J. Troe
Korreferent: Prof. Dr. U. Schöllkopf
Tag der mündlichen Prüfung: 5. 11. 76

Inhaltsverzeichnis

Kapitel		Seite
I	Problemstellung	1
II	Monomolekulare Schichten aus Farbstoffmolekülen, deren Längsachsen senkrecht zur Schichtebene orientiert sind	3
1.	Einige Vorüberlegungen zum Aufbau von spreitfähigen Farbstoffmolekülen	3
2.	Formeln der synthetisierten Farbstoffe	6
3.	Schubflächenisothermen und Absorptionsspektren von Farbstoffmonoschichten an der Luft-Wasser-Grenzfläche	9
4.	H1-Farbstoffschichten an der Luft-Wasser-Grenzfläche	14
5.	H2-Farbstoffschichten an der Luft-Wasser-Grenzfläche	15
6.	AZ6/20 und AZ6/16-Farbstoffschichten an der Luft-Wasser-Grenzfläche	19
7.	AZ3/20- und AZ3/16-Farbstoffschichten an der Luft-Wasser-Grenzfläche	24
8.	AZ3/16/16- und AZ3/20/20-Farbstoffschichten an der Luft-Wasser-Grenzfläche	28
9.	AZBI/3/18-, St3/16- und St3/18-Farbstoffschichten an der Luft-Wasser-Grenzfläche	32
10.	Modellvorschläge für Monolayerstrukturen von Diglyceridchromophorsystemen bei verschiedenen Oberflächendrücken	38
11.	Mischfilme aus Di- und Triglyceridchromophorsystemen	43
III	Herstellung organisierter Schichtsysteme	46
1.	AZ6/20 - Arachinsäure-Aufbausysteme	48

Kapitel Seite

III

2. AZ3/16 - Stearinsäure - Aufbausysteme 51

3. AZ3/16 - AZ3/16/16-Aufbausysteme 52

4. AZ3/20 - AZ3/20/20-Aufbausysteme 53

5. AZBI3/18 - Stearinsäure-Aufbausysteme 55

6. Aufbausysteme aus Mischschichten von St3/16 - Stearinsäure, St6/18 - Arachinsäure und H4 - Stearinsäure 56

IV Elektrochromie - Absorptionsänderung von Farbstoffen im elektrischen Feld - 58

1. Theorie zur Elektrochromiemessung 59

2. Herstellung der Farbstoffkondensatoren 64

3. Einfluß des Dielektrikums auf das angelegte Feld in der Farbstoffschicht 65

4. Berechnung der ersten und zweiten Ableitung der Absorptionsbande 67

5. Diskussion der Elektrochromiespektren 70

6. Abschätzung des permanenten elektrischen Feldes in der Farbstoffschicht AZ3/16-AZ3/16/16(1:2) 82

V. Präparativer Teil 85

VI. Experimentelle Einzelheiten 94

VII. Zusammenfassung 98

VIII. Literaturverzeichnis 99

I. Problemstellung

Die Ergebnisse der biologischen Membranforschung und der Molekularbiologie zeigen, daß die Natur befähigt ist, aus bestimmten Molekülen komplizierte Funktionseinheiten in molekularen Dimensionen aufzubauen. Diese Funktionseinheiten, entstanden durch Selbstorganisation zusammenpassender Moleküle (Lipide, Proteine), ermöglichen z.B. Energieleitung, Energieumwandlung und selektiven Ionenfluß. Den Dimensionen dieser Funktionseinheiten kommen organisierte Schichtsysteme, wie sie mit Hilfe der Technik des molekularen Systemaufbaus erhalten werden können, recht nahe. Mit Hilfe dieser Technik bauten Kuhn et al. [1] aus monomolekularen Fettsäure- und Farbstoffschichten komplexe Systeme nach Plan auf, die völlig andere Eigenschaften haben als die Einzelbausteine. Diese Schichtverbände eignen sich gut als Modellsysteme, um z.B. Energieleitungsprozesse (Tunneleffekt[2], Photoleitung[3], strahlungsloser Energietransfer[4]) oder die photolytische Wasserspaltung [5] zu untersuchen. Andererseits eignen sich Monolayer- und Multilayersysteme wegen ihrer kontrollierbaren Zusammensetzung und einfachen Geometrie besonders dazu, Farbstoffe, die als Sonden für biologische Systeme benutzt werden sollen, zu testen.

Bisher ist aber das Angebot der organischen Chemie, Moleküle mit vielfältig verschiedenen Eigenschaften zu synthetisieren, für den molekularen Systemaufbau nicht genügend genutzt worden. Kann man Moleküle, die Schichtsysteme mit

gewünschten Eigenschaften bilden sollen, nach Maß synthetisieren?
Bisher wurden zum Aufbau der Schichtsysteme nur Lipide und Farbstoffe mit Stearylsubstituenten benutzt. Mit diesen Bausteinen erhält man Sandwichsysteme, die aus einer 3 - 6 Å dicken Chromophorschicht und einer 25 - 50 Å dicken Kohlenwasserstoffschicht bestehen. Durch Messung des Dichroismus dieser Farbstoffschichtsysteme konnte festgestellt werden, daß die Übergangsmomente überwiegend parallel zur Schichtebene orientiert sind.
Schichtsysteme mit guten Photoleitungseigenschaften müßten dagegen so aufgebaut sein, daß die senkrecht zur Schicht orientierten Kohlenwasserstoffketten(die als Isolierschicht wirken wegen ihres energetisch ungünstigen Leitungsbandes) durch Farbstoffmoleküle ersetzt werden.
Farbstoffe, die in Dünnschichtkondensatoren (Monoschichtendielektrikum) eingebaut sind, zeigen nur dann eine maximale Absorptionsänderung in Abhängigkeit vom angelegten Feld, wenn die Übergangsmomente senkrecht zur Schichtebene orientiert sind (Elektrochromieeffekt).

Welche Eigenschaften muss ein Molekül besitzen, um mit Hilfe der Selbstorganisation derartige Schichtverbände zu bilden?

1.) Es muss auf Wasser spreitbar sein,
2.) lipidähnliche Eigenschaften besitzen,
3.) einen chromophoren Teil haben, der hydrophob ist und etwa die Länge einer Stearylkette besitzt.

In dieser Arbeit sollen derartige Bausteine vorgestellt und ihre Eigenschaften in organisierten Schichtsystemen untersucht werden.

II. Monomolekulare Schichten aus Farbstoffmolekülen, deren Längsachsen senkrecht zur Schichtebene orientiert sind.

1. Einige Vorüberlegungen zum Aufbau von auf Wasser spreitfähigen Farbstoffmolekülen.

Die Spreitungstendenz eines Stoffes auf Wasser wird durch den initialen Spreitungskoeffizienten σ beschreiben [6]

(1) $\sigma = Y_{w/A} - (Y_{S/A} + Y_{S/W})$

Y = Oberflächenenergie bzw. - spannung [erg.em^{-2} bzw. dyn·cm^{-1}

w/A Grenzschicht Wasser - Luft

S/A Grenzschicht Substanz - Luft

S/W Grenzschicht Substanz - Wasser

Für reines Wasser bei 20° C ist $Y_{w/A} = 72{,}8$ [erg·cm^{-2}].
Für die meisten organischen Substanzen (z.B. Benzol, n-Octan, Chloroform) beträgt $Y_{S/A} \approx 20 - 30$ [erg·cm^{-2}].
Ist der Term $Y_{S/W} > 50 - 60$ [erg·cm^{-2}], so wird $\sigma < 0$, und die betreffende Substanz lässt sich nicht auf Wasser spreiten, sondern kristallisiert aus oder bildet flüssige Tropfen auf der Wasseroberfläche. Die Wechselwirkungsenergie $Y_{S/W}$ lässt sich durch hydrophile Gruppen (z.B. - OH, - COOH, - C(=O)-O-R) verbessern. Z.B. ist für n-Octan $Y_{S/W} = 50{,}8$ [erg·cm^{-2}] und $\sigma \approx 0$ und für n-Octanol $Y_{S/W} = 8{,}5$ [erg·cm^{-2}] und $\sigma \approx 37$ [erg·cm^{-2}] [6]. n-Octanol lässt sich leicht auf Wasser spreiten, nicht dagegen n-Octan. Damit eine Substanz einen stabilen, dicht gepackten monomolekularen Film auf der Wasseroberfläche bilden kann, reicht das Kriterium der Spreitfägigkeit nicht aus. Es müssen auch noch mindestens folgende Kriterien er-

füllt sein:

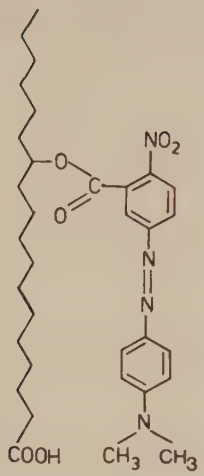
1.) Die Substanz muss praktisch unlöslich in Wasser sein,
2.) die Substanz muss einen niedrigen Dampfdruck besitzen,
3.) die intermolekularen hydrophoben Wechselwirkungen sollen so stark sein, daß eine dichte Packung der filmbildenden Moleküle erreicht wird.
4.) Die Wechselwirkung der hydrophilen Gruppen zum Wasser müssen ausreichen, um ein Kollabieren des Films zu Multischichten beim Komprimieren zu verhindern.

Um Informationen über das Verhalten von oberflächenaktiven Substanzen in der Wasser-Luft-Grenzschicht zu erhalten, sind Schubflächenisothermen sehr nützlich. Es wird der Oberflächendruck π in Abhängigkeit der Spreitfläche gemessen. Aus den Isothermen kann der minimale Platzbedarf pro Molekül berechnet werden und auf die Konformation der filmbildenden Substanz und den Filmzustand (gasförmig, flüssig, flüssig-kondensiert und kristallin) geschlossen werden. Aus absorptionsspektroskopischen Messungen mit polarisiertem Licht an Farbstoffmonoschichten können die Orientierungen der Chromophorlängsachsen ermittelt werden, wenn die Richtung des Übergangsmomentes im Chromophor bekannt ist. AZO- und Stilbenfarbstoffe, die in der einen Parastellung eine Elektronenakzeptorgruppe ($-NO_2$, $-C\equiv N$) und in der anderen eine Elektronendonorgruppe ($-NH_2$, $-NR_2$, $-O-R$) tragen, zeigen im sichtbaren Bereich intensive, intramolekulare Chargetransfer-Übergänge, die in Richtung der Verbindungslinie der p-p'-ständigen Substituenten polarisiert sind [7]. Außerdem sind diese zwei Farbstoffklassen "positiv solvatochrom", d.h. die Absorptionsmaxima verschieben sich mit zunehmender

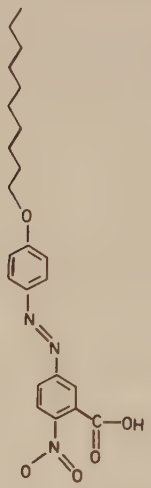
Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels bathochrom.

Die hier angestellten Überlegungen führten dazu, folgende Moleküle zu synthetisieren und ihre Eigenschaften in organisierten Schichtsystemen zu untersuchen.

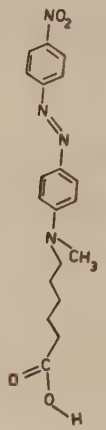
2. Formeln der synthetisierten Farbstoffe



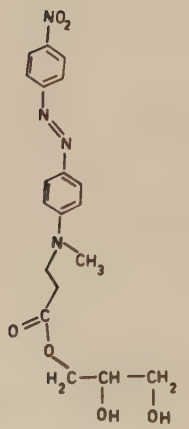
H1



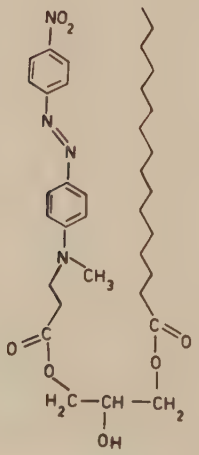
H2



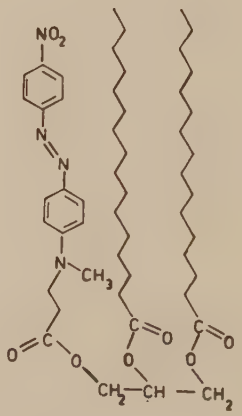
H3



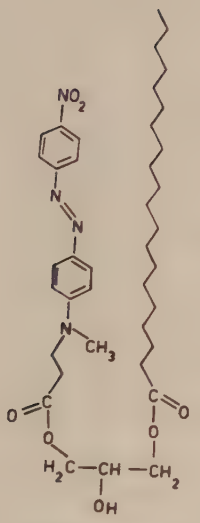
AZ3/0



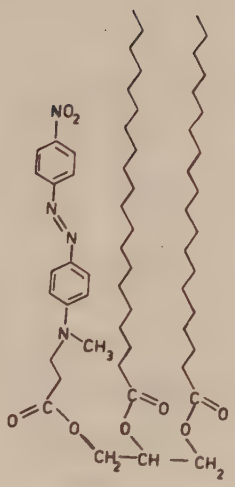
AZ3/16



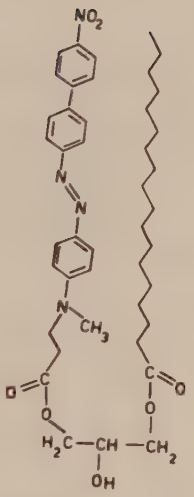
AZ3/16/16



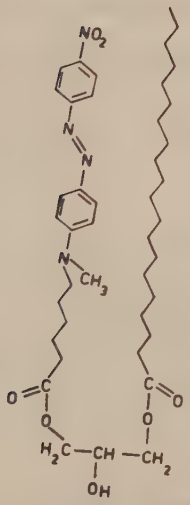
AZ3/20



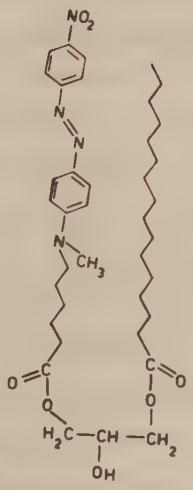
AZ3/20/20



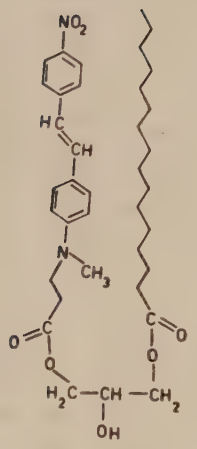
AZBI3/18



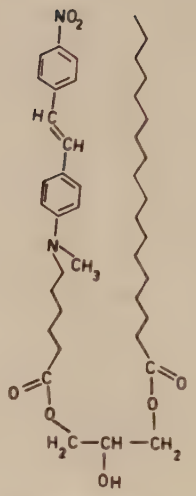
AZ6/20



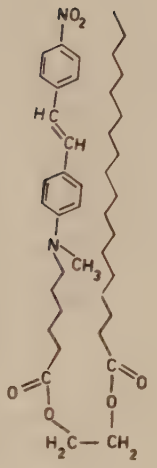
AZ6/16



St 3/16



St 6/18



H 4

Erläuterungen zur Bezeichnung der Glyceridchromophorsysteme:

Die Buchstaben beziehen sich auf das Chromophorsystem:

AZ für Azofarbstoff

AZ BI für Azofarbstoff mit Biphenylringsystem

St für Stilbenfarbstoff

Die erste Zahl nach den Buchstaben bezeichnet die Fettsäurekettenlänge zwischen Farbstoff und der Glyceringruppe.

AZ 3 bedeutet, daß der Abstand zwischen dem Azofarbstoff und der Glyceringruppe durch eine C-3-Kette überbrückt ist.

Die Zahlen hinter dem Querstrich bezeichnen die mit dem Glycerin veresterten Fettsäuren.

AZ 3/16 bedeutet, daß die Hydroxylgruppe des Glycerins mit Palmitinsäure (C 16) verestert ist.

3. Schubflächenisothermen und Absorptionsspektren von Farbstoffmonoschichten an der Luft-Wasser-Grenzfläche

Die Schubflächenisothermen wurden mit einem von H. Bücher konstruierten Rundtrog aufgenommen [8].

Zur Dichroismusbestimmung der Farbstoffschichten wurde ein einfaches Einstrahlphotometer, wie es von P. Fromherz beschrieben wurde, leicht verändert benutzt [9]. Die 60°-Ablenkprismen wurden durch 45°-Prismen ersetzt. Durch diese Maßnahme wird die Lichtabsorption von Farbstoffen, deren Längsachsen senkrecht zur Schichtebene orientiert sind, um den Faktor zwei größer als bei Verwendung eines 60°-Prismas. In den Strahlengang wurde ein drehbares Glan-Thomson-Polarisationsfilter montiert. Es war möglich, das dichroitische Absorptionsverhalten der auf Wasser gespreiteten Farbstoffmonoschichten bei verschiedenen Schüben zu untersuchen. In der Literatur sind verschiedene Modelle angeführt, um aus Dichroismusmessungen von Farbstoffschichten auf die Richtungsverteilung der Moleküle zu schließen [1,10].

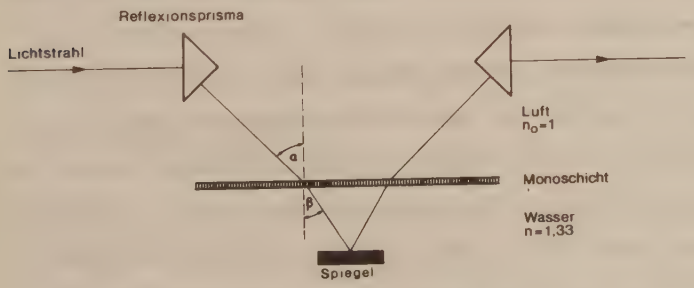


Fig. (1)

Schematischer Strahlengang durch die Monoschicht

elektrischer Vektor parallel zur Einfallsebene, A'

elektrischer Vektor senkrecht zur Einfallsebene, A°

A° und A' symbolisieren, unter welchen Bedingungen die Absorption gemessen wurde.

1. Ohne Nebenannahmen kann auf eine senkrechte Orientierung der Chromophorlängsachsen zur Schichtebene geschlossen werden, wenn die Messung der Absorption mit polarisiertem Licht für den π-π^+-Übergang $A^\circ = 0$ und $A' \neq 0$ ergibt.
2. Problematischer ist die theoretische Berechnung des dichroitischen Verhältnisses A°/A' für den Fall, daß die Chromophorlängsachsen statistisch in der Filmebene orientiert sind. Die Grenzschichten Farbstoffilm/Luft und Farbstoffilm/Wasser wirken wie stark durchlässige Spiegel, so daß die reflektierte und die einfallende Lichtwelle miteinander interferieren können. Besonders wirksam ist die Grenzschicht Farbstoff/Luft wegen ihrer unterschiedlichen Brechungsindizes und soll deshalb hier genauer betrachtet werden. Durchquert das Licht den Farbstoffilm in Richtung Wasser-Luft, so bildet die reflektierte Welle an der Grenzfläche Farbstoffilm/Luft eine stehende Welle, die den Farbstoffilm durchsetzt, wodurch die Feldstärke (und damit die Absorption) am Ort des Farbstoffes verändert wird [11),12)]. Unter Berücksichtigung der Interferenzeffekte gilt für Absorption von monomolekularen Farbstoffschichten in Multischichtsystemen [12)]:

(2) $A = \bar{A}\,[1 - (1 - \bar{A})\,\frac{r}{\cos\phi} \cdot \cos\,(\frac{4\pi}{\lambda} \cdot N \cdot n \cdot d - \phi)]$

r = Reflexionskoeffizient an der Grenzfläche (z.B. Luft/Schicht)

ϕ = Phasensprung der gestreuten Lichtwelle

$n \cdot d$ = optische Dicke der über der Farbstoffschicht liegenden Deckschichten

N = Anzahl der Deckschichten

$\bar{A}$ = "wahre Absorption" (Farbstoffilm befindet sich in einem ausgedehnten isotropen Medium).

Für den Fall der Farbstoffschicht auf Wasser bei der Wellenlänge des Absorptionsmaximums gilt ($N = 0$, $\phi = \pi$, $\bar{A} = <<1$):

(3) $A \simeq \bar{A}\,(1 + r)$

Die Reflexionskoeffizienten lassen sich aus den Fresnel'schen Formeln und die Brechungswinkel aus dem Snellius'schen Brechungsgesetz berechnen.

für den elektrischen Vektor senkrecht zur Einfallsebene

(4) $r' = \frac{n_F \cdot \cos\beta - \cos\alpha}{n_F \cdot \cos\beta - \cos\alpha}$

für den elektrischen Vektor parallel zur Einfallsebene

(5) $r' = \frac{n_F \cdot \cos\alpha - \cos\beta}{n_F \cdot \cos\alpha + \cos\beta}$

(6) $n_F \cdot \sin\beta = \sin\alpha$

Betrachtet man den Chromophor als in dem Fettsäureestersystem gelöst, so kann als erste Näherung der Brechungsindex von Fettsäurefilmen übernommen werden ($n = 1{,}53$ [12]). Durchquert das Licht den Farbstoffilm in Richtung Luft-Wasser, so ergibt sich mit den Werten $\alpha = 45^{\circ}$, $n_F = 1.53$ für das dichroitische Verhältnis:

$$(7) \quad \frac{\bar{A}}{\bar{A}'} = (\cos\beta)^{-2} = 1{,}27$$

Für die umgekehrte Richtung des Lichtstrahls erhält man durch Einsetzen der berechneten Reflexionskoeffizienten in Gleichung (3) für das dichroitische Verhältnis

$$\frac{A^{\cdot}}{A'} = \frac{\bar{A}}{\bar{A}'} \cdot 1{,}19 = 1{,}51$$

Für den Fall, daß die Chromophore flach auf dem Wasser liegen, ist ein dichroitisches Verhältnis von

$$\frac{A^{\cdot}}{A'} = \frac{1}{2}\,(1{,}27 + 1{,}51) = 1{,}39$$

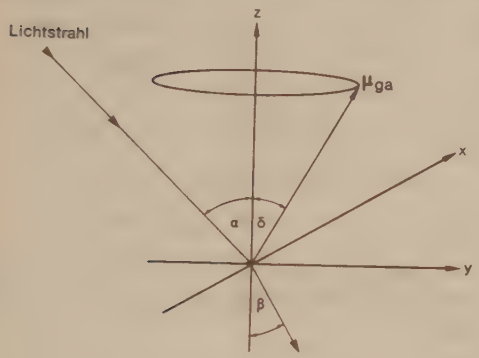
zu erwarten.

Betrachtet man den Farbstoffilm als in Wasser eingebettet und berücksichtigt nur die Grenzschicht Wasser/Luft (Brechungsindex für Wasser $n = 1{,}33$, $\beta = 32{,}1^{\circ}$), so ergibt sich für das dichroitische Verhältnis auch ein Wert von 1,39, wie unter Berücksichtigung der optischen Wirkung des Farbstoffilms.

3. Ist die Absorption unabhängig von der Schwingungsrichtung des Lichtes, so kann eine räumlich statistische Verteilung der Übergangsmomente angenommen werden.

$$\frac{\bar{A}^{\cdot}}{\bar{A}'} \neq 1$$

4. S. Schmidt [10] berechnete das dichroitische Verhältnis für die Verteilung der Farbstoffmoleküle auf einem Kegelmantel (siehe Fig. (2)).



μga = Übergangsmoment
x-y = Schichtebene
α bzw. β = Einfalls- bzw. Brechungswinkel des Lichtstrahls
δ = halber Kegelöffnungswinkel

Fig. (2) Verteilung der Moleküle auf einen Kegelmantel

Berücksichtigt man, daß die Farbstoffmoleküle in x und y-Richtung gleich verteilt sind, so ergibt sich aus der von S. Schmidt [10] angegebenen Formel für die Berechnung von δ

$$(8) \quad \sin^2\delta = \frac{2\sin^2\beta}{3\sin^2\beta - 1 + \bar{A}'/\bar{A}^{\cdot}}$$

und für $\beta = 32{,}1^{\circ}$ erhält man

$$(9) \quad \sin^2\delta = \frac{0.562}{\bar{A}'/\bar{A}^{\cdot} - 0.157}$$

Tabelle (1) gibt für bestimmte Winkel δ den Wert $\bar{A}'/\bar{A}^{\cdot}$ an.

Tab. (1)

$\bar{A}^{\cdot}/\bar{A}'$	1,39	0	0,78
δ	90°	0°	45°

4. Hl-Farbstoffschichten an der Luft-Wasser-Grenzfläche

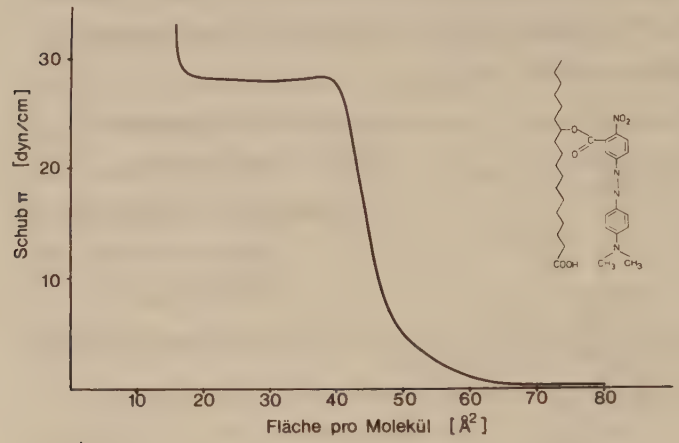


Fig. (3)
Schubflächen-isothermen von Hl

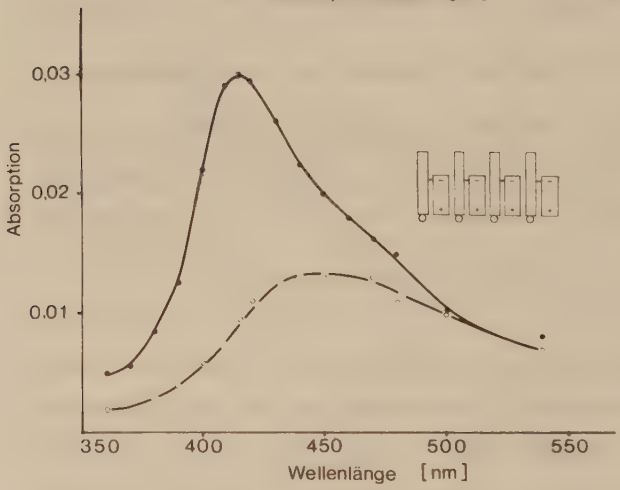


Fig. (4)
Absorptions-spektrum von Hl

•——• A'
o——o A'
π = 5dyn/cm
a = 47 Å²/Molekül

π = 1 dyn/cm a = 58 Å²/Molekül

π = 20 dyn/cm a = 43 Å²/Molekül

Vergleicht man den Platzbedarf a = 43 Å²/Molekül mit dem Querschnitt eines Kalottenmodells (a≈40-46 Å²/Molekül), so kann man eine Anordnung der Hl-Moleküle in der Monoschicht,

wie sie in Fig. 4 skizziert ist, annehmen.
Die Dichroismusmessungen zeigen aber, daß diese Anordnung für die gesamte Monoschicht nicht zutrifft ($A' \neq 0$).

$A'_{max} = 0.03$ $\quad A' = 0.0095$ $\quad$ für $\lambda = 415$ nm

Die Form des Spektrums A' stimmt ungefähr mit dem Lösungsspektrum in Chloroform überein [13]. Die Bande im Spektrum A' mit dem Maximum bei $\lambda = 415$ nm kann als H-Bande von Farbstoffaggregaten, (Aggregate, die aufgrund ihrer Dipolstruktur eine hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbande ergeben) die, wie in Fig. 4 skizziert, angeordnet sind, gedeutet werden. Schubflächenisotherme und Dichroismus lassen folgende Interpretation zu:
Bei einem Schub von $\pi = 5$ dyn/cm und $a = 47$ Å^2/Molekül liegt der überwiegende Teil der Farbstoffmoleküle in der Monoschicht als H-Aggregate vor, deren Übergangsmomente senkrecht zur Schicht orientiert sind. Ein geringerer Teil der H1-Moleküle ist statistisch verteilt und bildet keine Aggregate. H1-Schichten, die bei einem Schub von 20 dyn/cm auf Glas aufgezogen werden, zeigten einen etwas geringeren Dichroismus [13]).

5. H2-Farbstoffschichten an der Luft-Wasser-Grenzfläche

Schon 1952 beschrieben H.G. Giles und E.L. Neustadter [14] oberflächenaktive Azofarbstoffe mit langen Kohlenwasserstoffketten, deren Chromophorlängsachsen senkrecht zur Schichtebene orientiert waren. Sie verglichen den aus dem

Schubflächendiagramm errechneten Platzbedarf eines Farbstoffmoleküls mit dem eines Kalottenmodells und schlossen auf die Orientierung der Chromophore. Einige Azofarbstoffe, die an einem Ende des Chromophors eine hydrophile Hydroxygruppe und an dem anderen Ende eine hydrophobe Kohlenwasserstoffkette trugen, bildeten auf Wasser stabile Oberflächenfilme mit einem minimalen Platzbedarf von 33 - 37 $Å^2$/Molekül, was auf eine senkrechte Orientierung der chromophoren Längsachse bezüglich der Schichtebene hinweisen sollte.

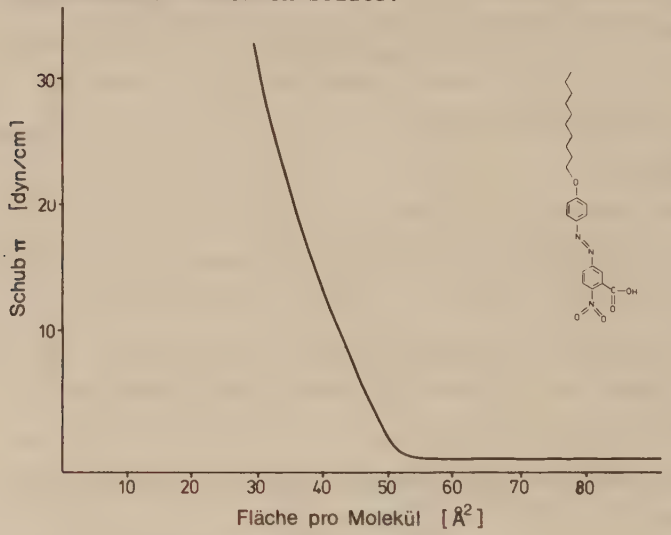
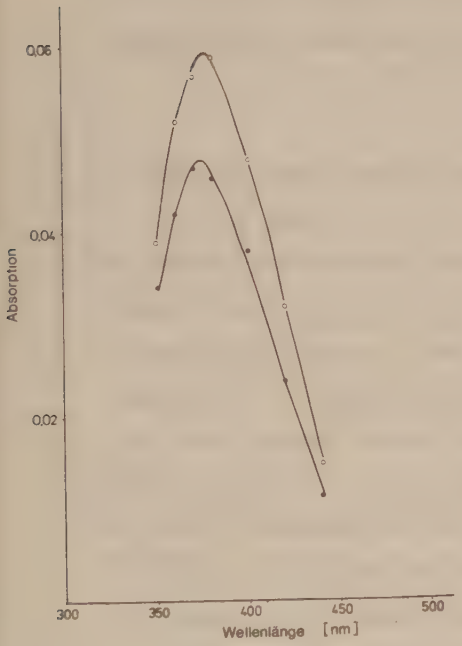


Fig. (5) Schubflächenisotherme von H2.

Der Farbstoff H2 läßt sich gut mit den Farbstoffen von H.C. Giles und E.L. Neustadter [14] vergleichen. Das Schubflächendiagramm in Fig. 5 zeigt, daß der Farbstoff einen kondensierten Film bildet. Der Flächenbedarf pro Molekül läßt sich bis 30 $Å^2$/Molekül verringern, ohne daß der Film

kollabiert. Bei hohen Schüben sollte man vermuten, daß die Chromophorlängsachse senkrecht zur Schichtebene orientiert ist.



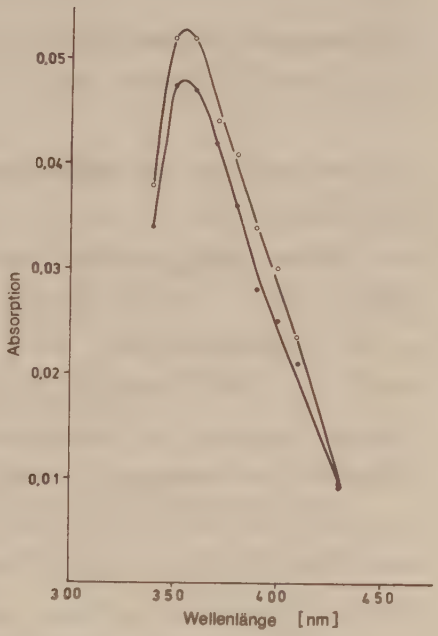


Fig. (6)

Absorptionsspektren von H2 .——. A', o——— o A'

π = 1 dyn/cm

a = 50 $Å^2$/Molekül

Fig. (7)

π = 30 dyn/cm

a = 31 $Å^2$/Molekül

Aus dem dichroitischen Verhältnis in Fig. 6 bzw. Fig. 7 kann man den Winkel δ aus Gleichung (9) bestimmen.

π = 1 dyn/cm a = 50 $Å^2$ $\bar{A}'/\bar{A}^{\cdot}$ = 0.779 $\delta = 70^{\circ}$

π = 30 dyn/cm a = 31 $Å^2$ $\bar{A}'/\bar{A}^{\cdot}$ = 0.904 $\delta = 60^{\circ}$

Bei einem Flächenbedarf von 31 $Å^2$ bildet die Chromophorlängsachse einen Winkel von 30° mit der Schichtebene und nicht, wie aus dem Schubflächendiagramm zu vermuten war, einen Winkel von 90°. Dieses Beispiel zeigt, daß die Orientierung der Chromophorlängsachse nicht aus dem Schubflächendiagramm allein ermittelt werden kann.

Im H2-Molekül ist die hydrophile Carboxylgruppe in direkter Nachbarschaft zum Chromophor. Da die Azo-Gruppe auch zur hydrophilen Wechselwirkung beiträgt, (sie kann H-Brücken ausbilden, pKs ≈ 2) haftet das Farbstoffmolekül gewissermaßen an der Wassergrenzfläche. Damit der Chromophor hydrophober wird, sind in den Farbstoffen H3 und AZ3/O die hydrophilen Gruppen (Carboxyl- und Monoglyceridester-Gruppe) durch Alkylketten vom Chromophor getrennt (siehe S.6.) Beim Spreiten kristallisiert der Farbstoff H3 auf der Wasseroberfläche aus. Der Farbstoff AZ3/O bildet große, mit dem Auge sichtbare Inseln, die sich bis zu einem molekularen Flächenbedarf von 13,5 $Å^2$/Molekül zusammenschieben lassen. Bei einem Schub von 2 dyn/cm kollabiert der Film. Wie läßt sich das Auskristallisieren bzw. die Inselbildung der Farbstoffe beim Spreiten verhindern ?
Die van-der-Waal-Wechselwirkung zwischen den Chromophoren kann dadurch erniedrigt werden, indem der intermolekulare Abstand durch ein sterisches Hindernis vergrößert wird; z.B. durch lange Alkylketten, die mit dem Chromophor über eine Glycerin-Brücke chemisch verbunden sind. Nach diesem Prinzip sind die folgenden Farbstoffe aufgebaut:

6. AZ6/20 - und AZ6/16- Farbstoffschichten an der Luft-Wasser-Grenzfläche

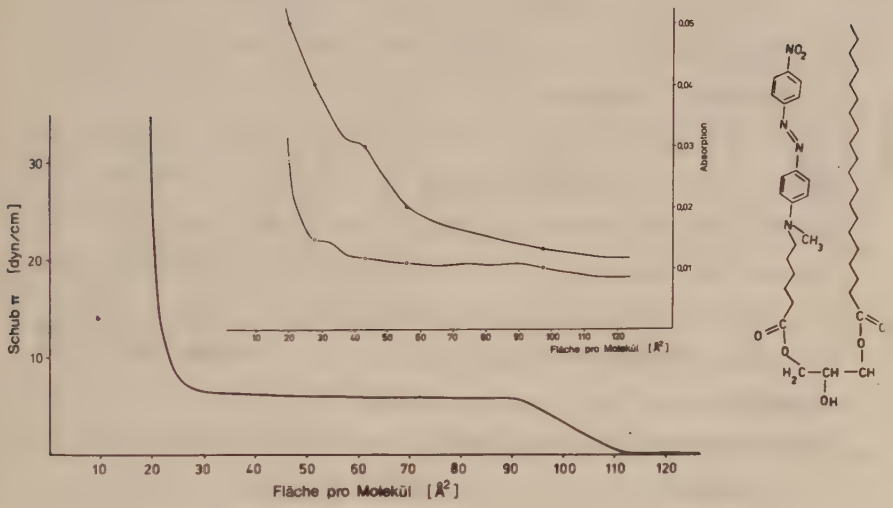


Fig. (8)

Schubflächenisotherme und Absorptionsflächenisothermen von AZ6/20 •———• A', o——— o A', λ = 405 nm

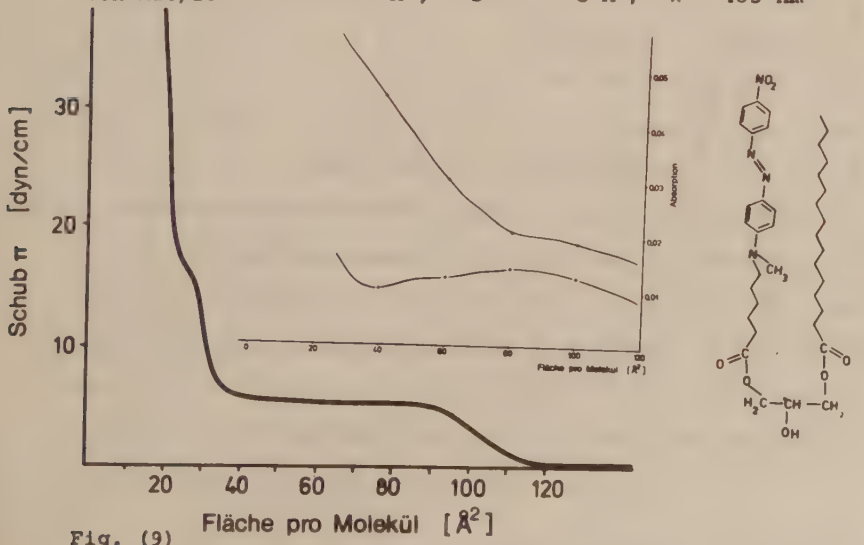


Fig. (9)

Schubflächenisotherme und Absorptonsflächenisothermen von AZ6/16 .——— A', o——— o A', λ = 405 nm

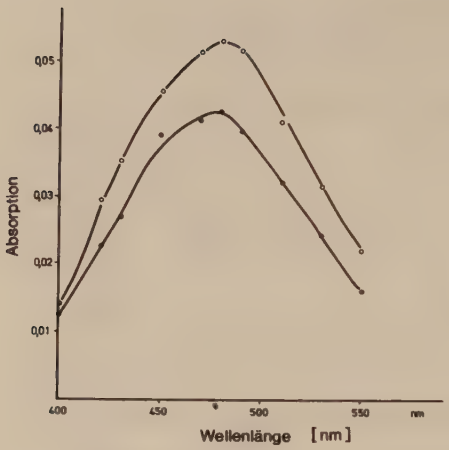


Fig.(10)

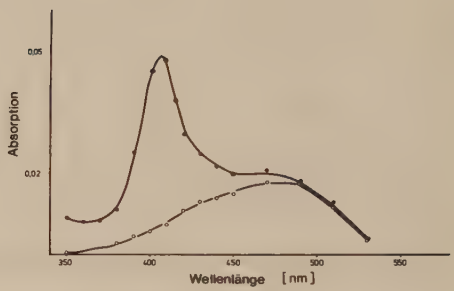


Fig. (11)

Absorptionsspektren von AZ6/16, .——— A', o———o A°

π = 1 dyn/cm

a = 110 $\mathring{A}^2$/Molekül

π = 10 dyn/cm

a = 30 $\mathring{A}^2$/Molekül

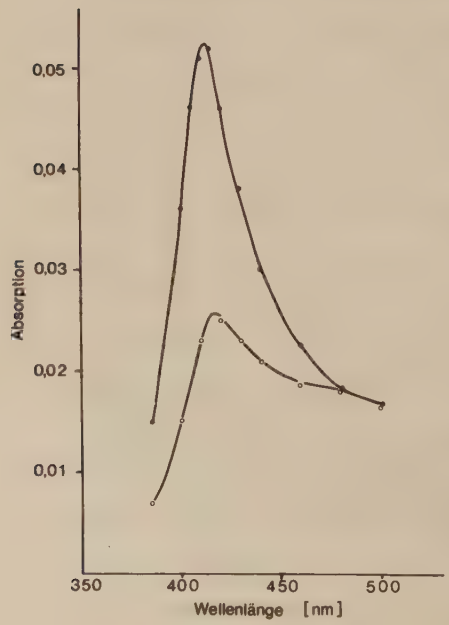


Fig. (12)

Absorptionsspektren von AZ6/20

.———. A',

o———o A°

π = 10 dyn, a = 24 $\mathring{A}^2$/Molekül

Fig. 8 bzw. Fig. 9 zeigt die Schubflächenisotherme des Farbstoffs AZ6/20 bzw. AZ6/16.
Bei einem Platzbedarf von ca. 110 $Å^2$/Molekül steigt der Schub fast linear bis 6 dyn/cm in Fig. 8 und 5,5 dyn/cm in Fig. 9 an und bleibt bei fortschreitender Flächenverringerung konstant. Ein leichter Anstieg des Kompressionsdrucks wird erst wieder bei einem Platzbedarf von ca. 45$Å^2$/Molekül registriert und ein steiler Anstieg bei 25 $Å^2$/AZ6/20-Molekül und 35 $Å^2$/AZ6/16-Molekül. Fig. 9 zeigt noch einen weiteren Knick der Isothermen bei π = 16,5 dyn/cm und a = 27 $Å^2$/Molekül. Bei einem Schub von 20 dyn/cm ist der Platzbedarf für ein AZ6/20-Molekül bzw. für ein AZ6/16-Molekül etwa 21 $Å^2$/Molekül. Das Absorptionsspektrum von AZ6/16 für π = 1 dyn/cm und a = 110 $Å^2$/Molekül ist in Fig. 10 dargestellt. Das Absorptionsmaximum und die Halbwertsbreite der Bande A' stimmen ungefähr mit dem Lösungsspektrum des Farbstoffs in Chloroform (+ 1 % Äthanol) überein, was darauf hindeutet, daß bei π = 1 dyn/cm die Chromophore als Monomere vorliegen und sich in einem Medium befinden, das eine ähnliche Dielektrizitätskonstante wie die Mischung Chloroform + 1 % Äthanol hat. Das dichroitische Verhältnis A'/A' ≈ 1,3, (A'/A' = 1.39 für $\delta = 90^\circ$, siehe S. 12) spricht dafür, daß die Chromophorlängsachse fast parallel zur Wasseroberfläche orientiert ist. Für diese Orientierung läßt sich aus dem entsprechenden Kalottenmodell eine Fläche von ca. 120 $Å^2$ abschätzen, was mit dem Flächenbedarf von 110 $Å^2$/Molekül bei π = 1 dyn/cm in Einklang steht. Die horizontalen Bereiche der Isothermen in Fig. 8 und Fig. 9 deuten auf eine Um-

orientierung der Farbstoffmoleküle hin. Fig. 11 zeigt das Absorptionsspektrum des AZ6/16-Films unter den Bedingungen π = 10 dyn/cm, a = 30 $Å^2$/Molekül. Die Kurve A' hat bei 405 nm ein Maximum und geht bei 490 nm in die Kurve A° über. Das dichroitische Verhältnis für λ = 405 nm beträgt A'/A° = 7.6 und die Halbwertsbreite ca. 35 nm. Diese Bande kann H-Aggregaten zugeordnet werden, deren Chromophorlängsachsen senkrecht zur Schichtebene orientiert sind. Die A°-Kurve und die Schulter der A'-Kurve in Fig. 11 ähneln dem Lösungsspektrum des Farbstoffs in Choroform + 1 % Ätnanol, was dafür spricht, daß die Chromophore sich in unmittelbarer Nachbarschaft zum Wasser befinden. Der Dichroismus weist auf eine räumlich-statistische Verteilung der Chromophorlängsachsen hin.

Da die Kompressibilität des AZ6/20-Films erst bei 25 $Å^2$/Molekül zunimmt, wurde das Absorptionsspektrum bei a = 21 $Å^2$/Molekül π = 20 dyn/cm aufgenommen (siehe Fig. 12). Für das Absorptionsmaximum λ = 410 nm ist das dichroitische Verhältnis A'/A° = 1.78; die Chromophorlängsachsen sind demnach nicht senkrecht zur Schichtebene orientiert, man kann aber auch annehmen, daß ein Teil der Farbstoffaggregate senkrecht und ein Teil parallel zur Schichtebene orientiert sind. Um den Orientierungsvorgang und die Aggregatbildung der Farbstoffmoleküle bei Verringerung des Platzbedarfs zu verfolgen, wurden Absorptions-Flächen-Diagramme mit polarisiertem Licht bei der Wellenlänge λ = 405 nm (Absorptionsmaximum der Farbstoffaggregate) aufgenommen (Fig. 8 und Fig. 9). Bis zu einer

Flächenverringerung von etwa 80 $Å^2$/Molekül nehmen die Absorptions-Flächen-Isothermen A˙ und A' etwa mit gleicher Steigerung zu. Bei weiterer Flächenverringerung nimmt die Absorption A˙ langsam ab, und die A'-Isotherme steigt steil an, bis der Film kollabiert. Der Flächenbedarf a = 80 $Å^2$/Molekül scheint der kritische Platzbedarf zu sein, wo die Chromophore sich von der Wasseroberfläche aufrichten und Aggregate bilden. Die Absorption A˙ nimmt bei a ≈ 40 $Å^2$/Molekül wieder zu. Für a = 30 - 40 $Å^2$/Molekül ist das dichroitische Verhältnis A'/A˙ für λ = 405 nm am größten. Die Chromophore sind in diesem Bereich zum größten Teil senkrecht orientiert. Bei weiterer Kompression werden die Chromophore wieder umorientiert, bzw. aus der Schicht gedrängt, worauf der Anstieg der A˙-Isotherme in Fig. 8 und Fig. 9 und die Schulter in der π-a-Isotherme für a = 30 $Å^2$/Molekül in Fig. 9 hinweisen. Wie aus den Isothermen in Fig. 8 und Fig. 9 hervorgeht, beeinflußt die Kettenlänge der mit Glycerin veresterten Fettsäure die Schichtstruktur. Außer der Fettsäurelänge läßt sich auch der Abstand des Chromophors von der hydrophilen Glyceringruppe variieren. In den Farbstoffen AZ6/20 bzw. AZ6/16 entspricht der Abstand einer C_6-Kettenlänge, die Chromophore der Farbstoffe AZ3/20 bzw. AZ3/16 sind dagegen nur noch durch eine C_3-Kette von der Glyceringruppe getrennt.

7. AZ3/20- und AZ3/16-Farbstoffschichten an der Luft-Wasser-Grenzfläche

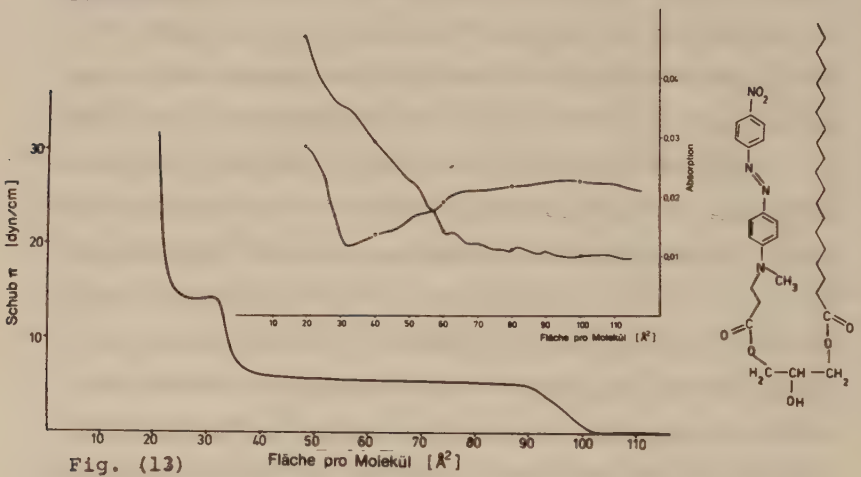


Fig. (13) Schubflächenisotherme und Absorptionsflächenisothermen von AZ3/20 (.——— . A', o——— o A', λ = 405 nm)

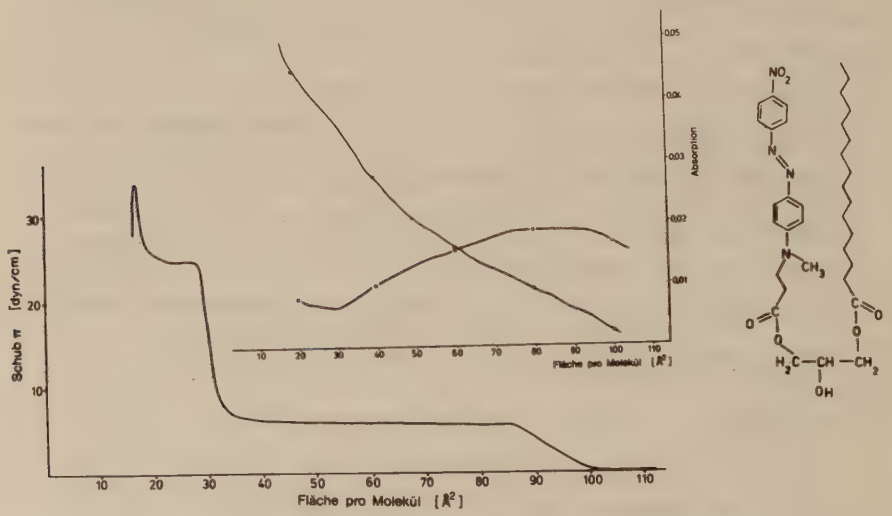


Fig.(14) Schubflächenisotherme und Absorptionsflächenisothermen von AZ3/16 (.——— .A', o——— o A', λ = 405 nm)

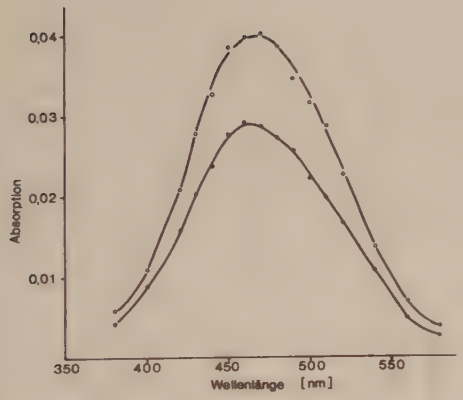


Fig. (15)

Absorptionsspektrum von AZ3/16

• ——— • A'

o ——— o A'

λ_{max} = 470 nm

$\pi \approx 1$ dyn/cm, a ≈ 100 Å^2/Molekül

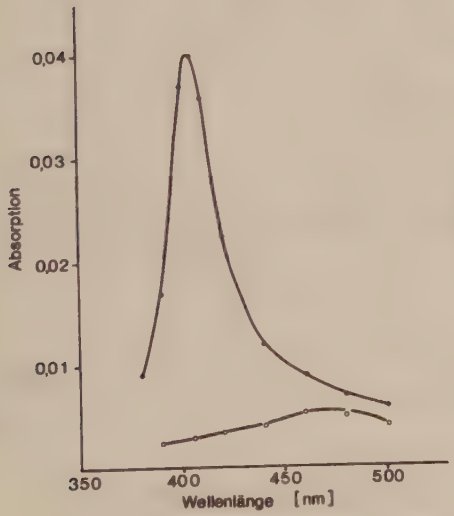


Fig. (16)

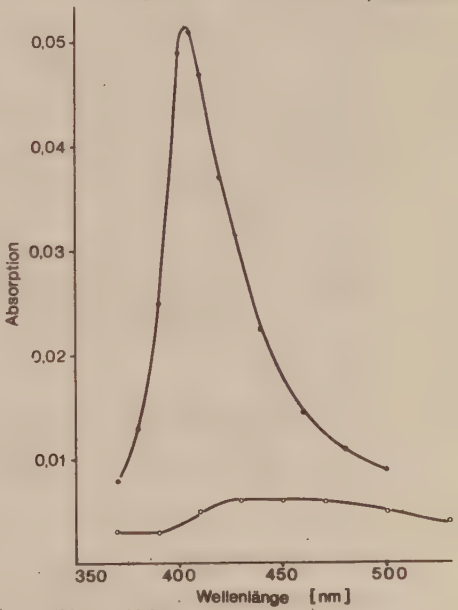
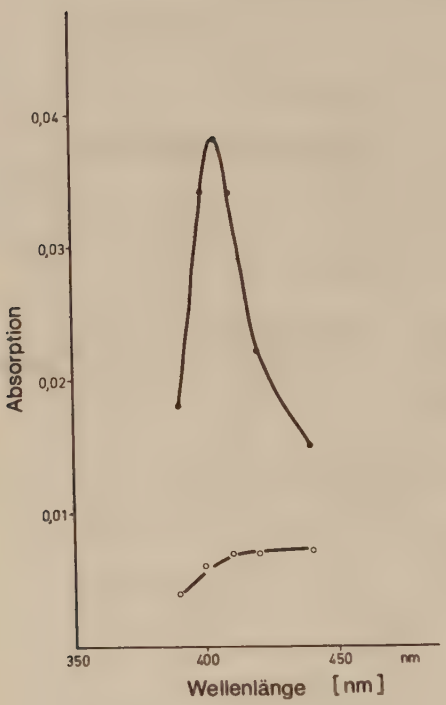


Fig. (17)

Absortionsspektren von AZ3/16 • ——— • A', o ——— o A'

π = 7 dyn/cm, a = 35 Å^2/Molekül, π = 25 dyn/cm, a = 23 Å^2/Molekül



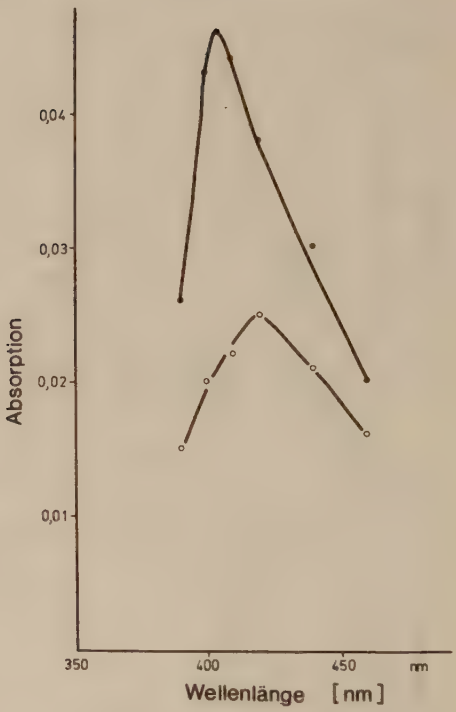


Fig. (18)

Fig. (19)

Absorptionsspektren von AZ3/20, .——. A', o——o A'

π = 7 dyn/cm, a = 35 $Å^2$/Molekül, π = 23 dyn/cm, a = 22 $Å^2$/Molekül

Fig. 13 und Fig. 14 zeigen die Schubflächenisothermen der Farbstoffe AZ3/20 und AZ3/16. Ähnlich wie bei den Farbstoffilmen AZ6/20 und AZ6/16 (Fig. 8 und Fig. 9) steigt der Oberflächendurck π des AZ3/20 - bzw. AZ3/16-Films bei einem Platzbedarf von a = 100 $Å^2$/Molekül fast linear bis π = 5 dyn/cm an. Wird der Film weiter komprimiert, so nimmt der Schub von a = 85 $Å^2$/Molekül bis a = 40 $Å^2$/Molekül nur um 1 dyn/cm zu und steigt dann sprunghaft an. Die AZ3/20-Iso-

therme zeigt einen zweiten Knickpunkt bei π = 13 dyn/cm, a = 33 $Å^2$/Molekül, und die AZ3/16-Isotherme einen Knickpunkt bei π = 23 dyn/cm, a = 32 $Å^2$/Molekül. Bei zunehmender Flächenverringerung verlaufen die Isothermen fast waagerecht und steigen bei einem Platzbedarf von a = 23 $Å^2$/Molekül ein drittes Mal steil an. Der AZ3/16-Film kollabiert bei einem Schub von π = 33 dyn/cm, dagegen ist der AZ3/20-Film auch noch bei π > 40 dyn/cm stabil.

Fig. 15 zeigt dichroitische Absorptionsspektren eines gespreiteten AZ3/16-Films bei einem Schub von $\pi \approx 1$ dyn/cm. Das Absorptionsspektrum in Fig. 15 gleicht dem Lösungsspektrum des Farbstoffs in Chloroform (+ 1 % Äthanol) (Absorptionsmaximum und Halbwertsbreite in beiden Fällen fast identisch). Das dichroitische Verhältnis in Fig. 15 beträgt $A^{\circ}/A' = 1{,}4$ (für $\delta = 90^{\circ}$ $A'/A^{\circ} = 1{,}39$, siehe S. 12), was beweist, daß die Chromophorlängsachsen bei einem Schub π = 1 dyn/cm parallel zur Wasseroberfläche orientiert sind. In Fig. 16 und Fig. 17 sind die Absorptionsspektren der AZ3/16-Filme für π = 7 dyn/cm und π = 25 dyn/cm dargestellt. Für beide Banden beträgt das dichroitische Verhältnis $A^{\circ}/A' \approx 0{,}08$ für λ = 405 nm. Bei einem Flächenbedarf von a = 35 $Å^2$/Molekül als auch bei a = 23 $Å^2$/Molekül sind fast alle Chromophorlängsachsen senkrecht zur Schichtebene orientiert und bilden H-Aggregate. Dagegen war im AZ6/16-Film bei a = 30 $Å^2$/Molekül noch ein großer Teil der Chromophorlängsachsen räumlich statistisch verteilt, worauf die Schulter der A'-Kurve in Fig. 11 hinwies.

Das Absorptionsspektrum des AZ3/20-Films in Fig. 18 zeigt für a = 35 $Å^2$/Molekül ein etwas geringeres dichroitisches Verhältnis als der AZ3/16-Film bei demselben molekularen Platzbedarf, trotzdem kann man annehmen, daß bei einem Schub von π = 7 dyn/cm die Chromophorlängsachsen im AZ3/20-Film senkrecht zur Wasseroberfläche stehen. Bei zunehmender Flächenverringerung (von a = 35 $Å^2$/Molekül bis a = 21 $Å^2$/Molekül) wird das dichroitische Verhältnis A'/A° für den AZ3/20-Film kleiner und die Absorptionsbande A' an A° breiter (siehe Fig. 19).

Die Absorptionsflächenisothermen in Fig. 13 ähneln den Isothermen der AZ6/16- und AZ6/20-Filme in Fig. 8 und 9; bei einem Flächenbedarf von a = 35 $Å^2$/Molekül ist das dichroitische Verhältnis A'/A° für λ = 405 nm maximal und verringert sich bei zunehmender Filmkompression, was durch eine Umorientierung der Farbstoffmoleküle erklärt werden kann. Der AZ3/16-Film läßt sich dagegen bis zu einem Flächenbedarf von a = 21 $Å^2$/Molekül komprimieren, ohne daß sich das dichroitische Verhältnis A'/A° verringert (siehe Absorptionsspektrum in Fig. 16 und Absorptions-Flächenisotherme in Fig. 17).

8. AZ3/16/16- und AZ3/20/20-Farbstoffschichten an der Luft-Wasser-Grenzfläche

Um genauere Informationen über die Umorientierung der Chromophore in den Diglycerid-Filmen AZ6/20, AZ6/16, AZ3/20 und AZ3/16 während des Kompressionsvorganges zu erhalten und um besser die Schichtstruktur der komprimierten Filme zu ver-

stehen, wurden zwei Triglyceridchromophorsysteme synthetisiert und ihre Filmeigenschaften untersucht. In den Farbstoffen AZ3/16 und AZ3/20 wurden die freien Hydroxylgruppen mit Palmitinsäure und Arachinsäure verestert. Man erhält so die Triglyceride AZ3/16/16 und AZ3/20/20, deren Schubflächendiagramme in Fig. 20 und Fig. 23 dargestellt sind.

Wie bei den besprochenen Diglyceridchromophorsystemen wird auch beim Komprimieren des AZ3/16/16-Films ein erster Schubanstieg bei a = 110 $Å^2$/Molekül registriert (siehe Fig. 20). Dieser Platzbedarf kann wieder den auf der Wasseroberfläche liegenden Chromophoren zugeordnet werden. Bei zunehmender Flächenverringerung bleibt der Schub annähernd bei π = 4 dyn/cm und steigt bei a = 55 $Å^2$/Molekül bis zum Wert π = 7 dyn/cm an. Von diesem Punkt an verläuft die Isotherme in Fig. 20 ein zweites Mal fast waagerecht bis zu einem Platzbedarf von a ≈ 33 $Å^2$/Molekül, wo der Film in den kondensierten Zustand übergeht. Fig. 21 zeigt die Absorptionsspektren des AZ3/16/16-Films unter der Bedingung π = 4,5 dyn/cm, a = 57 $Å^2$/Molekül. Die Lage des Absorptionsmaximums bei λ = 440 nm und das dichroitische Verhältnis von A°/A' = 1 deuten darauf hin, daß die Chromophore räumlich-statistisch orientiert sind und keine dicht gepackten H-Aggregate bilden. Auch bei einem Schub von 20 dyn/cm scheinen die Chromophore im AZ3/16/16-Film nicht so dicht gepackt zu sein wie im AZ3/16-Film bei π = 20 dyn/cm, was ein Vergleich der Halbwertsbreite und der Absorptionsmaxima der Spektren in Fig. 22 mit den Spektren in Fig. 15 und Fig. 16 deutlich zeigen.

Die Schubflächenisotherme des Farbstoffs AZ3/20/20 in Fig. 23 zeigt keine scharfen Knickpunkte wie die AZ3/16/16-Isotherme, sondern steigt kontinuierlich bis zum Flächenbedarf von a = 30 $Å^2$/Molekül an. Das dichroitische Absorptionsspektrum in Fig. 24 vom AZ3/20/20-Film wurde bei einem Schub von π = 10 dyn/cm, a = 45 $Å^2$/Molekül aufgenommen. Das Absorptionsmaximum bei λ = 465 nm,und die Form der Spektren stimmen fast mit dem Lösungsspektrum von AZ3/16 in Chloroform (+ 1 % Äthanol) überein. Aus dem dichroitischen Verhältnis von $A^{\cdot}/A^{\prime}$ = 1,11 berechnet sich mit Hilfe von Gleichung (9) ein Orientierungswinkel der Chromophorlängsachsen von $\delta = 60^{\circ}$. Diese Ergebnisse lassen vermuten, daß die Chromophore leicht beweglich unterhalb des dicht gepackten Kohlenwasserstoffilms "hängen" und von Wassermolekülen umgeben sind.

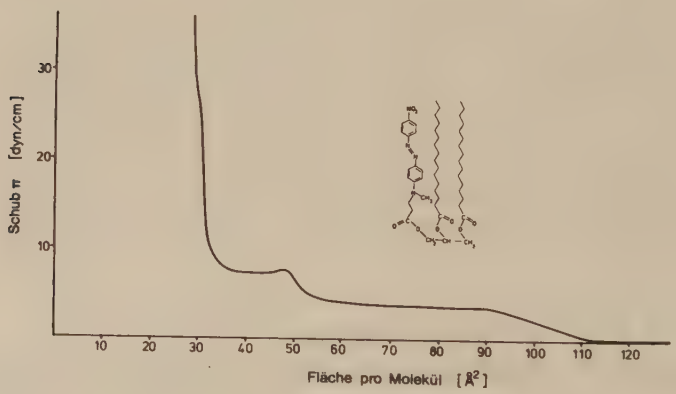


Fig. (20)

Schubflächenisotherme von AZ3/16/16

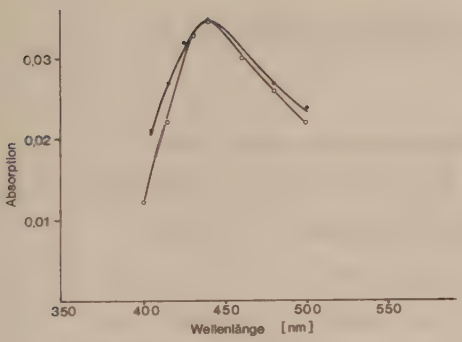


Fig. (21

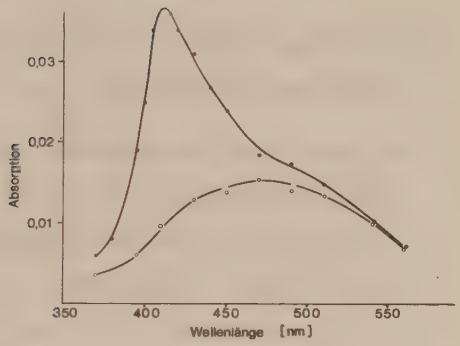


Fig. (22)

Absorptionsspektren von AZ3/16/16, ——— A', o——o A'

π = 4,5 dyn/cm, a = 52 $Å^2$/Molekül π = 20 dyn/cm, a = 33 $Å^2$/Molekül

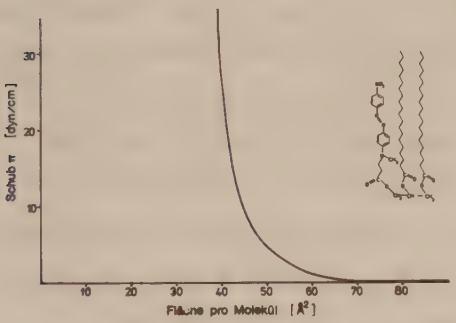


Fig. (23)

Schubflächenisotherme

von AZ3/20/20

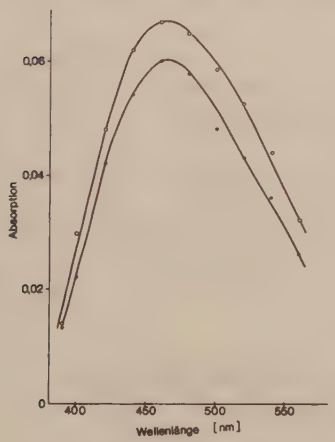


Fig. (24)

Absorptionsspektrum

von AZ3/20/20

——— A', o——o A'

π = 10 dyn/cm

a = 45 $Å^2$/Molekül

9. AZBI/3/18-, St3/16- und St6/18-Farbstoffschichten an der Luft-Wasser-Grenzfläche

Bei den bisher besprochenen Diglyceridchromophorsystemen wurden die Fettsäurelängen und die Abstände der Chromophore von der hydrophilen Glyceringruppe verändert und ihr Einfluß auf die Filmeigenschaften untersucht. Bei Schüben von $\pi > 25$ dyn/cm war der minimale Platzbedarf pro Molekül ca. 22 $Å^2$, was bedeutet, daß die Chromophore bei hohem Oberflächendruck aus dem Kohlenwasserstoffilm herausgedrückt wurden. Dieser Vorgang kann als eine Entmischung in Richtung senkrecht zur Schichtebene bzw. als Trennung in eine aliphatische und eine aromatische Phase aufgefaßt werden. Diese Entmischung kann verhindert werden, wenn man entweder den Nitrobenzolring des 4-Amino-4'-nitro-azobenzol-Chromophores durch eine hydrophobe 4'-Nitro-biphenylgruppe ersetzt, oder die hydrophile Azo-Gruppe durch eine hydrophobe Äthingruppe substituiert. Nach dem ersten Prinzip wurde der Farbstoff AZBI3/18 synthetisiert. Das zweite Prinzip führt zu den Stilbenfarbstoffen St3/16 und St6/18.

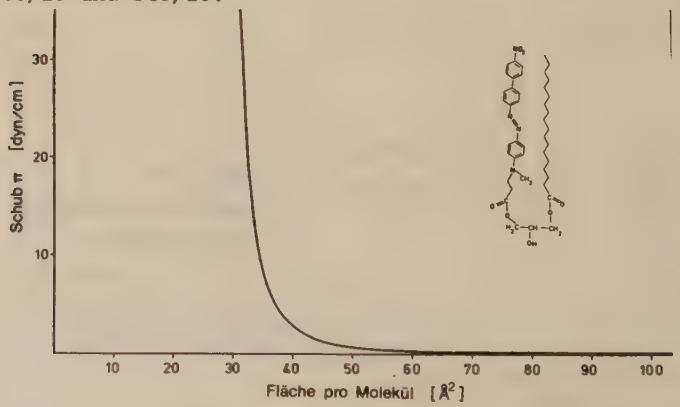


Fig. (25) Schubflächenisotherme von AZBI3/18

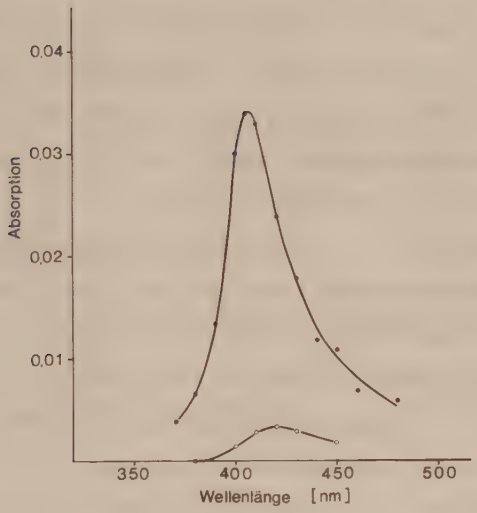


Fig. (26)

Absorptionsspektrum von AZBI3/18 .——. A', o——o A'

$\pi \approx 1$ dyn/cm a = 42 $\mathring{A}^2$/Molekül

In Fig. 25 ist die Schubflächenisotherme des Farbstoffs AZBI3/18 dargestellt. Im Bereich zwischen a = 70 $\mathring{A}^2$/Molekül und a = 45 $\mathring{A}^2$/Molekül steigt der Schub von π = 0 bis auf π = 1 dyn an. Dagegen verursachten die auf der Wasseroberfläche haftenden 4-Amino-4'-nitro-Azobenzol-Chromophore (siehe Fig. 13 und Fig. 14) schon bei a = 100 $\mathring{A}^2$/Molekül eine Oberflächenspannung von π = 5 dyn/cm. Diese Tatsache zeigt, daß die Wechselwirkung der AZBI/3-Chromophore mit dem Wasser viel schwächer sein muß als die der AZ3-Chromophore.

Bei einem Platzbedarf von a = 35 $Å^2$/Molekül steigt die Isotherme steil an und zeigt keinen weiteren Knickpunkt bis π > 40 dyn/cm. Der Verlauf der Isothermen deutet darauf hin, daß die AZBI3-Chromophore nicht aus dem Kohlenwasserstoffmedium herausgequetscht werden, wie es bei den AZ3- und den AZ6-Systemen beobachtet wurde.
Bei einem Schub von $\pi \approx 1$ dyn/cm wurde das in Fig. 26 dargestellte Absorptionsspektrum des AZBI3/18-Films gemessen. Das dichroitische Verhältnis von A'/A' ≈ 0,06 für λ_{max} = 407 nm beweist, daß die Chromophorlängsachsen senkrecht zur Schichtebene orientiert sind. Das Lösungsspektrum des AZBI3/18-Farbstoffes (Chloroform + 1 % Äthanol, Farbstoffkonzentration ≈ 10^{-5} Mol/l, λ_{max} = 435 nm) ist gegenüber dem Schichtspektrum um 28 nm bathochrom verschoben. Es war nicht möglich, eine Absorptions-Flächenisotherme vom AZBI3/18-Film zu messen, weil die Absorptionsmeßwerte während der Filmkompression bis zu einem Schub von $\pi \approx 1$ dyn/cm stark schwankten. Die Ursache dieser Schwankungen läßt sich dadurch erklären, daß die AZBI/18-Moleküle schon beim Spreiten Inseln auf der Wasseroberfläche bilden, die erst bei einem Platzbedarf von a ≈ 45 $Å^2$/Molekül einen homogenen, dicht gepackten Film bilden. Es war schwierig, den AZBI3/18-Film unter konstantem Schub (π > 5 dyn/cm) mit einer an der Wasserstrahlpumpe angeschlossenen Pipette von der Wassergrenzfläche abzusaugen. Diese Tatsache weist darauf hin, daß der Film im komprimierten Zustand sehr steif bzw. kristallin ist. Die AZ3/16- und AZ6/16-Farbstoffe dagegen bildeten "zähflüssige" Filme, die leicht durch Ab-

saugen von der Wasseroberfläche entfernt werden konnten.

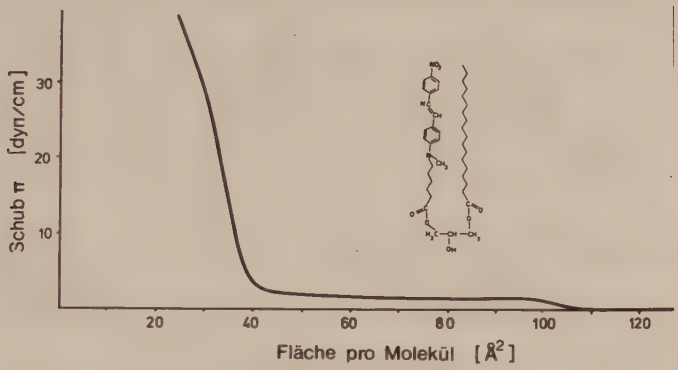


Fig. (27)

Schubflächenisotherme von St6/18

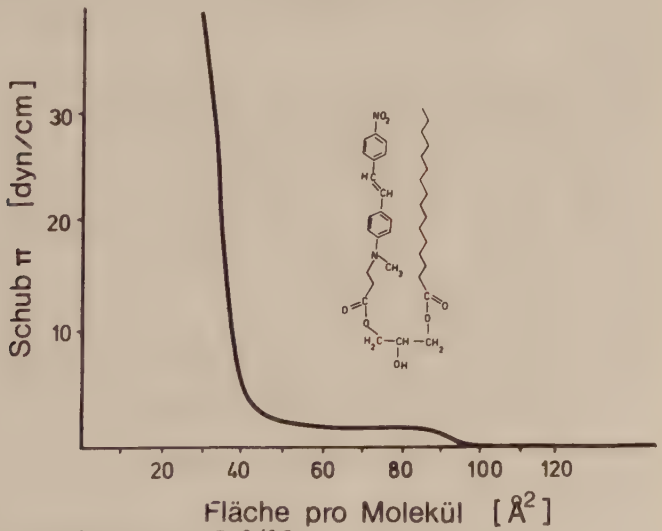


Fig. (28)

Schubflächenisotherme von St3/16

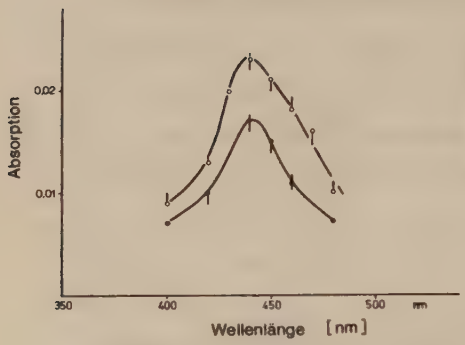


Fig. (29)

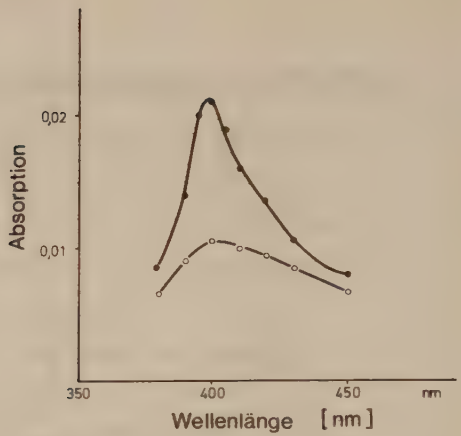


Fig. (30)

Absorptionsspektren von St3/16 .—. A', o—o A'

$\pi \approx 1$ dyn/cm, a = 95 $Å^2$/Molekül $\pi = 7$ dyn/cm, a = 40 $Å^2$/Molekül

Die Schubflächenisothermen der Farbstoffe St6/18 und St3/16 sind in Fig. 27 und Fig. 28 abgebildet. Bei einem Flächenbedarf von a = 110 $Å^2$ pro St6/18-Molekül bzw. a = 100 $Å^2$ pro St3/16-Molekül steigt der Schub bei weiterer Kompression bis $\pi = 2$ dyn/cm an und bleibt dann konstant bis a = 50 $Å^2$/Molekül. Aus dem Absorptionsspektrum in Fig. 29 geht hervor, daß bei einem Schub von $\pi = 1$ dyn/cm und einem Platzbedarf von a = 95 $Å^2$/Molekül die Chromophorlängsachsen im St3/16-Film waagerecht zur Wasseroberfläche orientiert sind (dichroitisches Verhältnis A'/A' = 1,35, λ_{max} = 440 nm, St3/16, gelöst in Chloroform + 1 % Äthanol, c = 10^{-5} Mol/l, λ_{max} = 432 nm). Die horizontalen Bereiche der Isothermen (Fig. 27, Fig. 28) zwischen a = 90 $Å^2$/Molekül und a = 50 $Å^2$/Molekül beschreiben, wie bei den AZ3/16- und AZ3/20-Isothermen ein Zweiphasengebiet - ein Teil der Chromophore ist senkrecht, ein Teil ist

waagerecht zur Wasseroberfläche orientiert. Die Stilbenchromophore werden schon bei einem Schub von π = 2 dyn/cm von der Wasseroberfläche aufgerichtet, die strukturanalogen Azo-Chromophore im AZ3/16-Film benötigen für diese Umorientierung einen Schub von π = 5 dyn/cm, was darauf beruht, daß die Azo-Gruppe hydrophiler ist als die Äthingruppe. Bei einem Platzbedarf von a ≈ 40 $Å^2$/Molekül steigt der Schub bei weiterer Kompression des St3/16- bzw. St6/18-Films steil an.Ein Knickpunkt in diesem Teil der Isothermen, der auf eine "Phasentrennung" wie bei den AZ3/16- und AZ3/20-Filmen hinweisen könnte, ist auch bei Schüben π > 35 dyn/cm nicht festzustellen. Unter den Bedingungen von π = 7 dyn/cm, a = 40 $Å^2$/Molekül errechnet sich aus dem dichroitischen Verhältnis A'/A' ≈ 0,5 der Absorptionsbanden in Fig. 30 ein Neigungswinkel der Chromophorlängsachsen von $\delta = 33^{\circ}$ (die dichroitischen Absorptionsspektren der St3/16- und St6/18-Filme waren unter gleichen Bedingungen fast identisch). Das Absorptionsmaximum liegt bei λ = 400 nm und ist damit gegenüber dem Lösungsspektrum (St3/16 und Chloroform + Äthanol c ≈ 10^{-5} Mol/l) um 32 nm hypsochrom verschoben.

10. Modellvorschläge für Monolayerstrukturen von Diglyceridchromophorsystemen bei verschiedenen Oberflächenschüben

Die hier besprochenen Diglyceridchromophorsysteme können als Mischfilme betrachtet werden, die aus einer alipatischen und einer aromatischen Komponente bestehen, jedoch sind diese Komponenten chemisch miteinander verbunden. Trotzdem ist es denkbar, daß im Filmzustand eine Entmischung stattfinden kann, und zwar nicht in laterale, sondern in vertikale Richtung, bezogen auf die Filmebene. Der Bereich im Schubflächendiagramm, wo bei fortgesetzter Flächenverringerung der Oberflächendruck fast konstant bleibt, kann einer Konformationsänderung des Diglyceridmoleküls zugeordnet werden. Aus den spektroskopischen Daten (Absorptionsmaximum, Halbwertsbreite, Dichroismus) und den Schubflächendiagrammen der Di- und Triglyceridchromophorfilme kann auf die Monolayerstruktur für verschiedene Filmzustände geschlossen werden. Verläuft bei höheren Schüben π die Isotherme fast linear, so kann der minimale Platzbedarf pro Molekül durch Extrapolation auf den Schub $\pi = 0$ erhalten werden. Die Schubflächendiagramme der Diglyceridchromophorsysteme liefern den gemittelten molekularen Platzbedarf $\bar{a}$, der sich additiv aus dem Flächenbedarf der Alkylkomponente a_1 und des Chromophors a_2 ergibt.

(10) $\bar{a} = a_1 + a_2$ gilt für Diglyceridchromophorfilme

(10') $\bar{a} = 2a_1 + a_2$ gilt für Triglyceridchromophorfilme

Um a_2 aus Gleichung (10) bzw. (10') zu berechnen, müssen a_1 und $\bar{a}$ bekannt sein. $\bar{a}$ kann aus der Schubflächenisotherme berechnet werden.

Der minimale Platzbedarf einer Kohlenwasserstoffkette im dicht gepackten monomolekularen Film hängt von der polaren Gruppe ab, wie die folgenden Beispiele zeigen:

Stearinsäuremonoglycerid	a = 26 $Å^2$/Molekül	15)
Stearylalkohol	a = 21 $Å^2$/Molekül	15)
Alkylkette im Paraffinkristall	a=18,5 $Å^2$/Molekül	16)
Stearylalkohol-3-glykoläther	a = 17,3 $Å^2$/Molekül	17)
Grundfläche einer Alkylkette, berechnet aus Kernabständen, Valenzwinkel und Wirkungsradien	a =16,3 $Å^2$/Molekül	18)

Als minimaler Wert soll a_1 = 17 $Å^2$/Molekül bei den folgenden Betrachtungen verwendet werden.
Durch Einsetzen von a_1 = 17 $Å^2$/Molekül in Gl. (10) ergibt sich für die Fläche des Chromophors

$$a_2 = (\bar{a} - 17) \quad [Å^2/\text{Molekül}]$$

Vergleichbare Chromophore wie Napthalin haben eine aus kristallographischen Daten berechnete Querschnittsfläche von 21,9 $Å^2$/Molekül [19]. P-substituierte Benzolverbindungen nehmen im dichtgepackten Film eine Fläche pro Molekül von 24 $Å^2$ ein [15]. Für die Querschnittsflächen senkrecht zur Ringebene der Azo- und Stilbenchromophore kann als plausibler Wert 22 - 24 $Å^2$/Molekül angenommen werden. Die Fläche der Ringebene wurde schon auf S. 21 mit 110 - 120 $Å^2$/Molekül angegeben (Abschätzung aus dem Kalottenmodell des Chromophors). Mit Hilfe der spektroskopischen Daten und den Ab-

schätzungen der Platzbeanspruchungen der Di- und Triglyceric-chromophorsysteme können bei folgenden molekularen Flächenwerten der Isothermen Phasenumwandlungspunkte (Knickpunkte der Isothermen) erwartet werden:

Diglyceridchromophorsysteme

Zustand I

$\bar{a}$ = 110-120 $Å^2$/Molekül

Anordnung der Farbstoffmoleküle an der Luft-/Wassergrenzfläche

Das Absorptionsspektrum ist dem Lösungsspektrum (Chloroform + 1 % Äthanol) ähnlich, das dichroitische Verhältnis beträgt A'/A' = 1,39.

Zustand II

$\bar{a}$ = 39 - 41 $Å^2$/Molekül

Anordnung der Farbstoffmoleküle an der Luft-/Wassergrenzfläche

Aufgrund der Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Chromophore ($\breve{\mu}$ = 8 Debye[7]) ist das Absorptionsspektrum bezogen auf das Lösungsspektrum (Chloroform) hypsochrom verschoben, die H-Aggregate verursachen eine schmale Absorptionsbande, das dichroitische Verhältnis beträgt A'/A' = 0

Zustand III

$\bar{a}$ = 22 $Å^2$/Molekül

Anordnung der Farbstoffmoleküle an der Luft-/Wassergrenzfläche

Die Halbwertsbreite und der Dichroismus der Absorptionsspektren sollte mit den Werten im Zustand II identisch sein.

Triglyceridchromophorsysteme

Zustand I

$\bar{a}$ = 110 - 120 $Å^2$/Molekül

Anordnung der Farbstoffe an der Luft-/Wassergrenzfläche

Zustand II

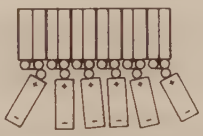
$\bar{a}$ = 56 - 58 $Å^2$/Molekül

Anordnung der Farbstoffe an der Luft-/Wassergrenzfläche

Die Absorptionsspektren sollten mit den entsprechenden Diglyceridchromophorsystemen identisch sein.

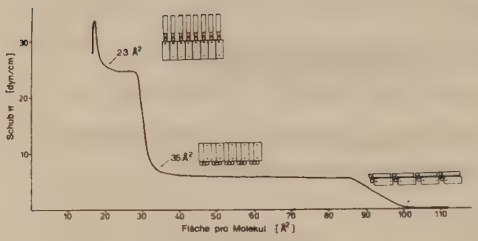
Zustand III

$\bar{a}$ = 34 $Å^2$/Molekül



Anordnung der Farbstoffe an der Luft-/Wassergrenzfläche

Da die Chromophore locker gepackt und wahrscheinlich von Wasser umgeben sind, sollte das Absorptionsspektrum die Form der Spektren in Phase I haben, das dichroitische Verhältnis müßte den Wert $A^{\cdot}/_{A}$, < 1,39 ergeben. Als Beispiele sollen drei Glyceridchromophorsysteme betrachtet werden, die in Abhängigkeit vom Schub π die Filmzustände I, II oder III einnehmen. Die Meßdaten (Absorptionsspektren, Isothermen) der übrigen Chromophorsysteme erlauben nur eine angenäherte Identifizierung der Phasenumwandlungspunkte mit den Filmzuständen I, II und III.



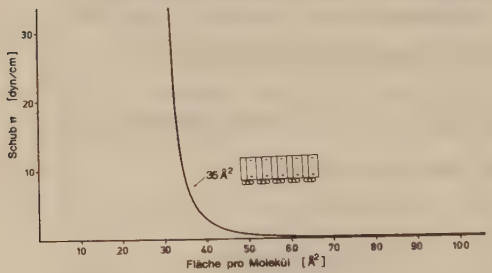
Zustand I : $\bar{a}$ = 100 Å²/Molekül

Zustand II : $\bar{a}$ = 35 Å²/Molekül

Zustand III: $\bar{a}$ = 23 Å²/Molekül

Fig. (31)

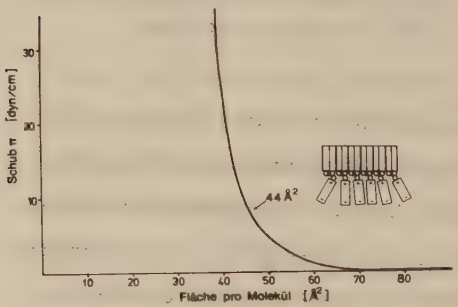
Schubflächenisotherme von AZ3/16



Zustand II : $\bar{a}$ = 35 Å²/Molekül

Fig. (32)

Schubflächenisotherme von AZBI3/18



Zustand III: $\bar{a}$ = 44 Å²/Molekül

Fig. (33)

Schubflächenisotherme von AZ3/20/20

11. Mischfilme aus Di- und Triglyceridchromophorsystemen

Im Zustand III des Diglycerid-Films AZ3/16 bestimmen die Chromophore den minimalen Platzbedarf pro Molekül und die Kohlenwasserstoffketten sind weniger dicht gepackt, dagegen überwiegen im AZ3/16/16-Film die Lipid-Lipid-Wechselwirkungen, und die Chromophore haben mehr Bewegungsraum. Bei einem bestimmten Mischungsverhältnis von AZ3/16:AZ3/16/16 ist zu erwarten, daß im Zustand III die Kohlenwasserstoffketten den gleichen Platz beanspruchen wie die Chromophore.

Die Schubflächendiagramme der Mischungsverhältnisse AZ3/16:AZ3/16/16 = 1:0, 2:1, 1:1, 1:2, 0:1 sind in Fig. 34 bis Fig. 38 dargestellt.

Die Absorptionsspektren der Mischfilme sind in ihrer Form und ihrem dichroitischen Verhältnis A'/A' fast identisch. Bemerkenswert ist, daß das Absorptionsmaximum von λ_{max}=405 nm des AZ3/16-Films bis zu λ_{max} = 398 nm im Mischfilm 1 : 2 verschoben wird, was für eine dichtere Packung der Chromophore im Mischfilm 1:2 spricht.

In den Fig. 34 bis Fig. 38 ist der Flächenbedarf einer Kohlenwasserstoffkette mit einem Pfeil gekennzeichnet. Er nimmt von 23 $Å^2$/Molekül im AZ3/16-Film bis 16,9 $Å^2$/Molekül im Mischfilm 1 : 2 ab. Die Knickpunkte der Isothermen in Fig. 35 und Fig. 36 scheinen auf Strukturumwandlungen des Films hinzuweisen, der während des Komprimierens mehrere Filmzustände durchläuft.
Der Verlauf der Isothermen des Mischfilms 1:2 dagegen gibt nur noch Hinweis auf die Zustände I und III. Die strukturel-

len Eigenschaften der Di- und Triglyceridbausteine im Mischfilm 1:2 und die zwischenmolekularen Wechselwirkungen scheinen den Filmzustand III derartig zu begünstigen, daß der Zustand II nicht mehr verwirklicht werden kann.

Schubflächenisothermen der AZ3/16:AZ3/16/16-Mischfilme

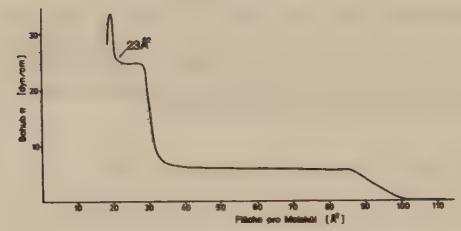


Fig. (34)
molares Verhältnis
1 : 0

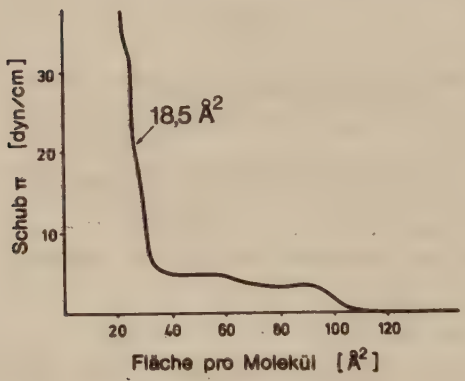


Fig. (35)
molares Verhältnis
2 : 1

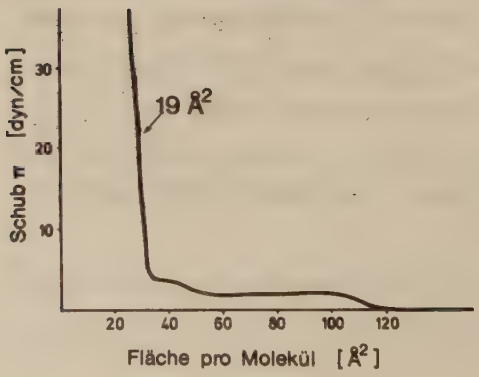


Fig. (36)
molares Verhältnis
1 : 1

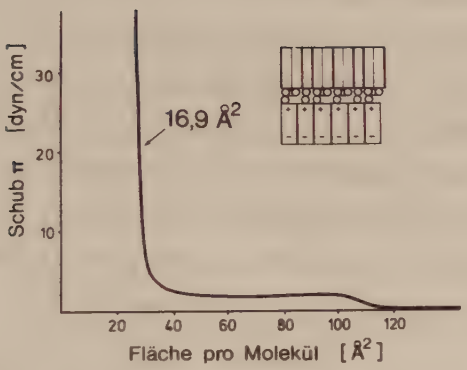


Fig. (37)
molares Verhältnis
1 : 2

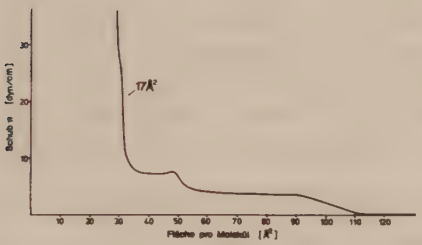


Fig. (38)
molares Verhältnis
0 : 1

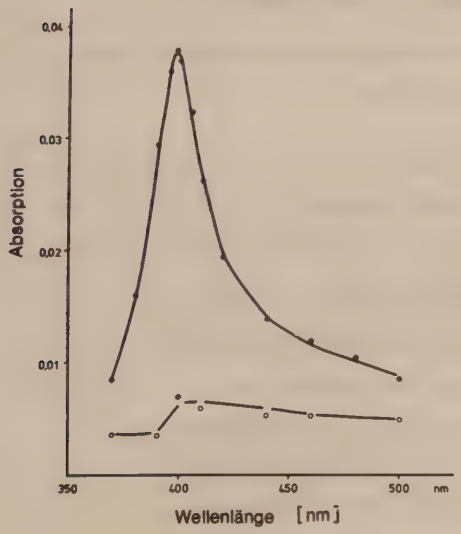


Fig. (39)
Absorptionsspektren
des Mischfilms
AZ3/16:AZ3/16/16
molares Verhältnis 1 : 2
π = 20 dyn/cm, a=28 Å²/Mo-
.—. A', o—o A' lekül

III Herstellung organisierter Schichtsysteme

Nach der Methode von Langmuir und Blodgett [20), 21)] können oberflächenaktive Substanzen als monomolekulare Filme von der Wasseroberfläche auf Glas- oder Metallträger aufgezogen werden. Durch Übereinanderlagern verschiedener Monoschichten haben Kuhn et al. [1)] komplexe Systeme nach Plan aufgebaut und ihre elektrischen und spektroskopischen Eigenschaften untersucht. Als sehr guter Filmbildner hat sich Arachinsäure erwiesen, die in Chloroform gelöst ($c = 1 \cdot 10^{-3}$ Mol/l) auf einem Wasserbad (pH = 6-6.5 Na HCO_3-Puffer und $CdCl_2$ $c = 3 \cdot 10^{-4}$ Mol/l) gespreitet wird. Bei einem Schub von 30dyn/cm lassen sich Monoschichten durch Ein- und Austauchen auf einen Glasobjektträger aufziehen. Da Glas und auf Glas aufgedampfte Aluminiumfilme hydrophil sind, werden diese Träger durch die saubere Wasseroberfläche eingetaucht, dann wird Arachinsäure (oder eine andere filmbildende Substanz) gespreitet und bis zu einem Schub von 30 dyn/cm komprimiert. Unter Konstanthaltung des Schubs wird der Träger aus dem Wasser gezogen, wobei die erste Monoschicht aufzieht.

Um homogene Schichtsysteme, die in Richtung senkrecht zur Schichtebene eine geplante Ordnung im molekularen Bereich haben, zu erhalten, müssen die optimalen Aufziehbedingungen (Schub π, Aufziehgeschwindigkeit v, Temperatur T, Bad-Zusammensetzung) durch Ausprobieren herausgefunden werden. Die geplante Ordnung und die Homogenität der Schichtverbände kann mit folgenden Methoden überprüft werden:

1) Elektronenmikroskopische Aufnahmen

2) Untersuchung der Energieübertragung von in den Schichtverband eingebauten Sensibilisator- und Akzeptorfarbstoffen [22].

3) Elektrische Leitfähigkeit

4) Kapazitätsmessungen

5) dichroitische Absorptionsmessungen (Orientierung der Chromophore in Farbstoffschichten)

6) Visuelle Methode (Ansehen des Schichtsystems mit Hilfe eines Licht- und Interferenzmikroskops; mit bloßem Auge sind zu erkennen: Risse, Trübungen und Feuchtigkeit der übertragenen Schichten

7) Aufziehrate γ = Fläche, die von der übertragenen Monoschicht auf der Wasseroberfläche eingenommen wurde, dividiert mit der Fläche, des mit der übertragenen Schicht bedeckten Trägers.

Für $\gamma < 1$ sind in der übertragenen Schicht meistens Löcher und Risse zu erkennen.

Die hier untersuchten Aufbaufilme wurden teilweise mit den Methoden 1,3, 4, 5, 6 und 7 auf Homogenität und strukturelle Ordnung überprüft.

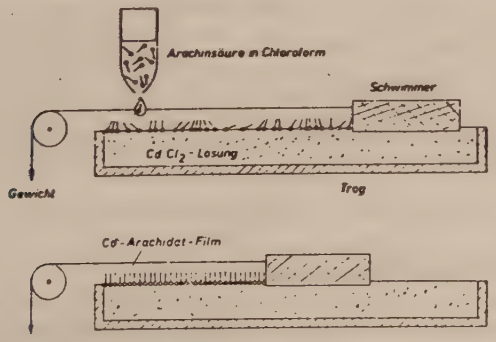


Fig. (15) Herstellung eines monomolekularen Films

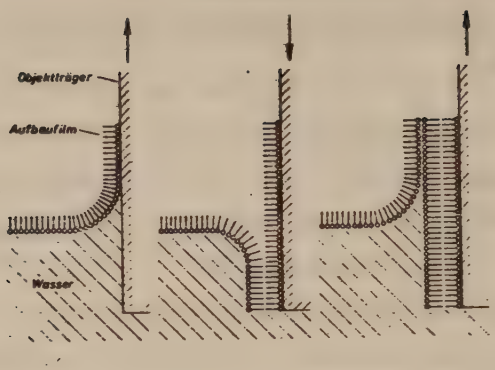


Fig. (41) Filmaufbau durch Ein- und Austauchen des Objektträgers

Der Aufbau der Filme soll durch Zahlen und Pfeile gekennzeichnet werden. Zahlen geben die Anzahl der farbstofflosen Schichten an, Pfeile symbolisieren eine Farbstoffschicht und geben gleichzeitig die Aufziehrichtung an.

Beispiel: 4 ↑ 2

Auf eine Seite eines Trägers wurden zuerst 4 Cd-Arachidatschichten aufgezogen, dann beim Austauchen eine Farbstoffschicht, die mit 2 Cd-Arachidatschichten bedeckt wurde. Die in dieser Arbeit beschriebenen Di- und Triglyceridchromophorsysteme lassen sich nicht als Einkomponentenfilme auf feste Unterlagen übertragen, sondern müssen mit langkettigen Fettsäuren gemischt werden (eine Ausnahme ist das AZ3/16: AZ3/16/16-System), die die Aufzieheigenschaften der Farbstoffilme verbessern.

1. AZ6/20-Arachinsäure-Aufbausysteme

Die folgenden Aufziehbedingungen gelten auch für die anderen beschriebenen Aufbaufilme.

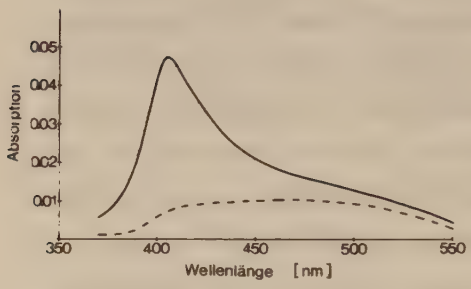
Badzusammensetzung: bidestill. Wasser, pH = 6,2-6,7 ($NaHCO_3$-Puffer), CdCl2 : x = $3 \cdot 10^{-4}$ Mol/l

Temperatur T = 20 - 24° C, Aufziehgeschwindigkeit v = 0,5 cm/min.

Mischfilme,bestehend aus 4 Teilen AZ6/20 und 1 Teil Arachinsäure, konnten auf Glasträger, welche vorher mit Fettsäureschichten belegt wurden, übertragen werden. Bei einem Schub von 30 dyn/cm wurden beim Austauchen trockene Farbstoffilme erhalten. Wurde beim Eintauchen eine Farbstoffschicht aufgezogen, so konnte beim Austauchen keine Fettsäureschicht, wohl aber eine zweite Farbstoffschicht übertragen werden. Die dichroitischen Absorptionsspektren der Systeme 3↓↑ und 4↑ (4 und 3 Arachinsäureunterlagen) sind in Fig. 42 und Fig.43 dargestellt. Die Absorptionsspektren der Systeme 3↓↑2 und 4 ↑2 sind mit den in Fig. (42) und Fig. (43) identisch, was darauf hinweist, daß die Struktur der Farbstoffschichten durch Fettsäureschichten nicht beeinflußt wird. Mischschichten mit höherem Fettsäureanteil und reine AZ6/20-Filme konnten nicht übertragen werden, entweder blieben sie nicht am Träger haften oder bildeten beim Austauchen des Trägers nasse Filme.

Das Schubflächendiagramm des AZ6/20 : $C_{20}OOH$-Films (Mischungsverhältnis 4:1) weist darauf hin, daß die Chromophore aus der aliphatischen Phase herausgedrückt werden. Der Platzbedarf pro Chromophor bei einem Schub von 30 dyn/cm ergibt a = 22 $Å^2$/Chromophor und stimmt etwa mit dem Platzbedarf der Paraffinketten überein (a = 17,5 $Å^2$+0,25·17,5 $Å^2$ ≃ 22 $Å^2$). Der Schichtaufbau des Farbstoffilms im System 4↑ wird ähn-

lich aussehen wie die vorgeschlagene Schichtstruktur des Mischfilms AZ3/16 : AZ3:16/16 (Mischungsverhältnis 1:2) in Fig. (37).



Absorptionsspektren des Mischfilms
AZ6/20:Arachinsäure = 4:1
___ A', - - - A°

Fig. (42)
Absorptionsspektren des Systems 3 ++
___ A', - - - A°

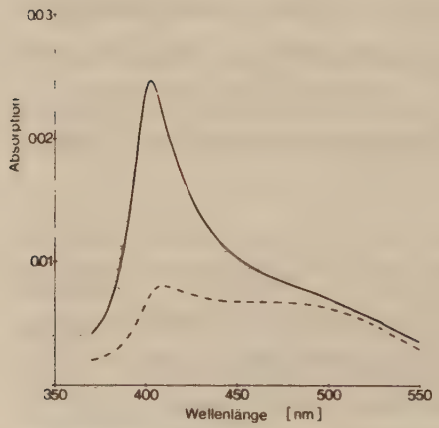
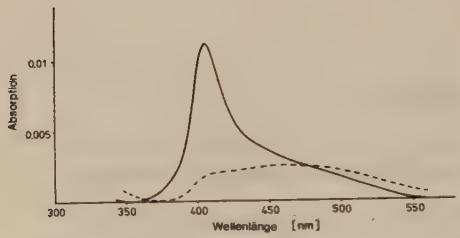


Fig. (43)
Absorptionsspektrum des Systems 4 +
___A', - - - A°

2. AZ3/16 - Stearinsäure-Aufbausysteme

Es konnten monomolekulare Mischschichten mit dem Molverhältnis AZ3/16:$C_{18}OOH$ = 2:1 beim Austauchen auf Glasträger, die mit vier Arachinsäureschichten belegt waren, übertragen werden (Schub π = 15 dyn/cm). Die Schubflächenisotherme des Mischfilms stimmt mit den entsprechenden überlagerten Isothermen der reinen Komponenten überein. Dieses Ergebnis und das dichroitische Absorptionsspektrum des Systems 4↑ in Fig. (44), das dem Spektrum des reinen Farbstoffmonolayers auf Wasser (siehe Fig.16) sehr ähnlich ist (λmax = 405 nm, A'/A˙ = 7), zeigen, daß im Mischfilm keine echte Mischung vorliegt.

Das System 4↑ wurde mit zwei Arachinsäurefilme bedeckt und das Absorptionsspektrum gemessen (siehe Fig.45). Die enorme Verbreiterung der Bande A' bezogen auf das Spektrum in Fig.44 deutet darauf hin, daß während des Aufziehens einer Fettsäuredeckschicht beim Eintauchen des Systems 4↑ sich die Farbstoffschicht umlagert. Auf Farbstoffmischfilme, die beim Eintauchen aufgezogen wurden ($\frac{1}{2}$ < 1), konnten beim Austauchen nicht mit einem Fettsäurefilm bedeckt werden, wohl aber mit einer zweiten Farbstoffschicht. Das Absorptionsspektrum des Systems 3↓↑ ähnelte dem Spektrum in Fig. 45 (A' = 1,5 % statt A' = 0,8 %).



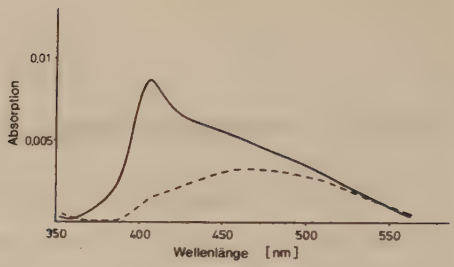


Fig. (44)
System 4 ↑

Fig. (45)
System 4 ↑ 2

Absorptionsspektren des Mischfilms AZ3/16:Stearinsäure=2:1

——— A', - - -A'

3. AZ3/16 - AZ3/16/16- Aufbausysteme

Auf Seite 43 wurde das System AZ3/16:AZ3/16/16 bei verschiedenen Mischungsverhältnissen untersucht und festgestellt, daß der komprimierte AZ3/16:AZ3/16/16-Film (Molverhältnis 1:2) besonders stabil ist,weil im Zustand III die Paraffinketten und die Chromophore dicht gepackt sind. Die guten Aufzieheigenschaften und das dichroitische Absorptionsspektrum (siehe Fig. 46) des auf Glas übertragenen Mischfilms (Zusammensetzung AZ3/16:AZ3/16/16 = 1:2 π = 13 dyn/cm) bestätigen diese Feststellung. Filme anderer Mischungsverhältnisse (z.B. 1:1, 2:1) ließen sich nicht als homogene Filme aufziehen (ψ <1, nasse und rissige Filme, geringe Vorzugsorientierung der Chromophore).

Das Absorptionsspektrum des Systems 4↑4 (Glas - 1 x Arachinsäure - 3 x Tripalmitin - 1 x Farbstoffilm - 4 x Tripalmitin) ergab das größte dichroitische Verhältnis A'/A' und die schmalste Halbwertsbreite. 2 - 4 Fettsäure- oder Tripalmitin-

deckschichten veränderten das Absorptionsspektrum des Farbstoffilms nicht. Es konnten keine homogenen Farbstoffilme beim Ein- oder beim Ein- und Austauchen aufgezogen werden.

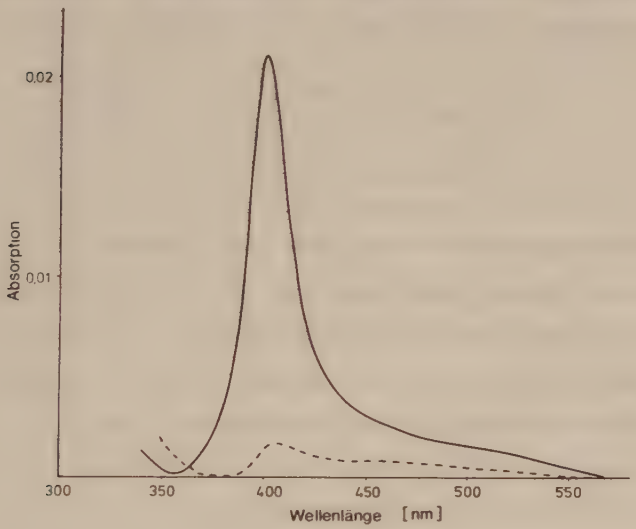


Fig. (46) System 4+4

Absorptionsspektren des Mischfilms

AZ3/16 : AZ3/16/16 = 1 : 2

———A', - - - -A'

4. AZ3/20 - AZ3/20/20-Aufbausysteme

Die Schubflächenisothermen der Mischfilme mit den Molverhältnissen AZ3/20 : AZ3/20/20 = 2:1, 1:1, 1:2, 1:3 deuten auf ähnliche Strukturumwandlungen hin, wie sie bei den AZ3/16:AZ3/16/16-Mischfilmen auf S. 43 beschrieben wurden. Deshalb konnte erwartet werden, daß auch der AZ3/20:AZ3/20/20-Mischfilm (1:2) optimale Aufzieheigenschaften besitzt und

entsprechend dem Filmzustand III strukturiert ist. Diese Vermutung konnte durch Aufziehexperimente und Absorptonsspektren der übertragenden Filme nicht bestätigt werden. Der Mischfilm (1:2) wurde bei einem Schub von π = 25 dyn/cm auf mit Arachinsäurefilmen beschichtete Glasträger aufgezogen. Nach dem Austauchen war der Film sofort trocken (ψ = 1). Das dichroitische Spektrum der Farbstoffdoppelschicht (System 3↓↑, siehe Fig. 47) zeigt, daß der größte Teil der Chromophore H-Aggregate bildet, deren Übergangsmoment senkrecht zur Schicht orientiert sind, dagegen sind im System 4↑ (Absorptionsspektrum Fig. 48) nur ein geringer Teil als Aggregate vorhanden, es überwiegen die Chromophore mit isotroper Verteilung. Es wurden auch Mischfilme folgender Zusammensetzung auf ihre Aufzieheigenschaften untersucht: molares Mischungsverhältnis AZ3/20 : AZ3/20/20 = 2:1, 1:1, 3:1, 1:0, AZ320 : Arachinsäure = 2:1, 4:1.

Resultat: Aufziehrate ψ < 1, nasse und trübe Filme, Absorptionsspektren wie in Fig. 47 bzw. Fig. 48.

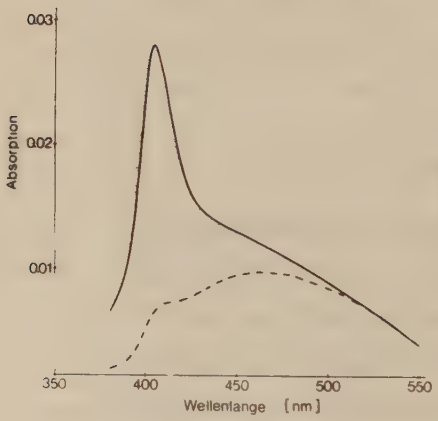


Fig. (47) System 3 ↓↑

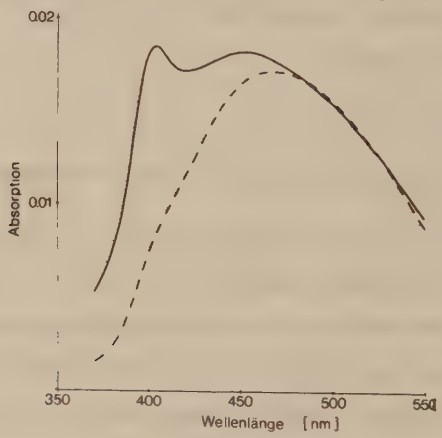


Fig. (48) System 4↑

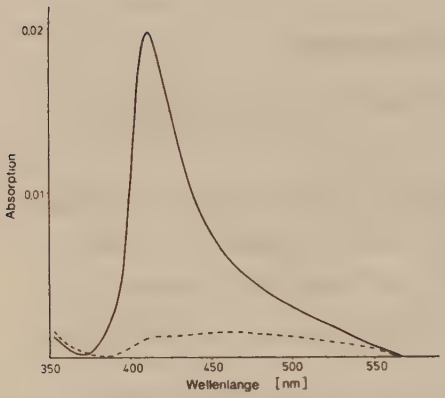
Absorptionsspektren der Mischfilme AZ3/20:AZ3/20/20 = 1:2

——— A', - - - - -A'

5. AZBI3/18 - Stearinsäure - Aufbausysteme

Es wurden Mischfilme folgender Zusammensetzung untersucht: AZBI3/18:Stearinsäure = 1:0, 4:1, 3:1, 2:1.
Die Schubflächendiagramme gaben keinen Hinweis darauf, daß die Komponenten im Film eine echte Mischung bildeten. Die Oberfläche der Mischfilme kann man sich demnach als Mosaik, bestehend auf Farbstoff- und Stearinsäurebereiche vorstellen.

Die Mischfilme 4:1, 3:1, und 2:1 konnten auf Objektträger, die mit 3-4 Schichten Arachinsäure belegt waren, aufgezogen (π = 15 - 20 dyn/cm, v = 0,4 cm/Min) und die Absorptionsspektren gemessen werden. Die dichroitischen Verhältnisse $A'/A^{\cdot}$ und die Lage der Absorptionsmaxima der aufgezogenen Mischfilme 4:1, 3:1 und 2:1 waren fast identisch, die Filmqualität jedoch war unterschiedlich. Mit dem Lichtmikroskop waren Löcher und Risse in den Proben 3↓↑ (4:1) und 3↓↑(3:1) zu erkennen, obwohl die Aufziehrate ψ = 1 betrug. Sehr homogene Schichten wurden mit dem Mischfilm 2:1 (π=15 dyn/cm, ψ=1) für die Systeme 3↓↑, 3↓1 und 4↑ erhalten. Lipiddeckschichten beeinflussen nicht die Orientierung der Chromophore. Die Absorptionsspektren der Systeme 3↓↑4 und 4↑3 sind in Fig. 49 und Fig. 50 dargestellt (das Spektrum des Systems 3↓3 ist mit dem von 4↑4 identisch).
Reine AZBI3/18-Filme blieben beim Austauchen nicht am Glasträger haften.



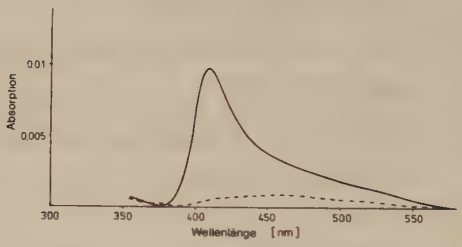


Fig. (49) System 3↓↑4 Fig.(50) System 4↑4

Absorptionsspektren der Mischfilme AZBI3/18:Stearinsäure 2:1

———A', - - - A°

6. Aufbausysteme aus Mischschichten von St3/16-Stearinsäure, St6/18-Arachinsäure und H4-Stearinsäure

Die Schubflächenisothermen der Mischfilme ließen darauf schließen, daß sich die Stilbenfarbstoffderivate nicht mit langkettigen Fettsäuren mit dem molaren Mischungsverhältnis Farbstoff:Fettsäure = 1:2, 1:1, 2:1 und 3:1 mischten. Fig. 51 und Fig. 52 zeigen die Absorptionsspektren des Mischfilms St3/16:Stearinsäure (Mischungsverhältnis 2:1, π=12 dyn/cm, St6/16-Mischfilme gaben ähnliche Absortionsspektren).
Wie bei den AZ3/16-Stearinsäure-Mischfilmen schon beschrieben wurde (siehe S. 51) lagern sich auch die St3/16- und St6/16-Mischfilme um, wenn sie mit Fettsäurefilmen überdeckt werden. Dagegen lassen sich H4-Stearinsäure-Mischfilme übertragen, deren Chromophorlängsachsen praktisch senkrecht zur Schicht-

ebene orientiert sind. Die Vorzugsorientierung der Chromophorlängsachsen bleibt bestehen, wenn die Farbstoffschicht mit Fettsäurefilmen überdeckt wird (siehe das Absorptionsspektrum des Systems 3↓4 in Fig. 53, H4:Stearinsäure = 1:1, π = 5 dyn/cm, A°/A' = 0,14 Farbstoffschichten,die beim Austauchen aufgezogen wurden, waren nicht homogen).

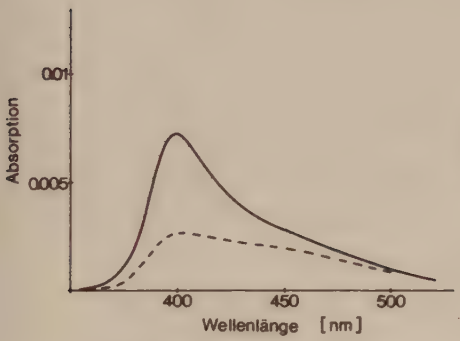


Fig. (51) System 4↓

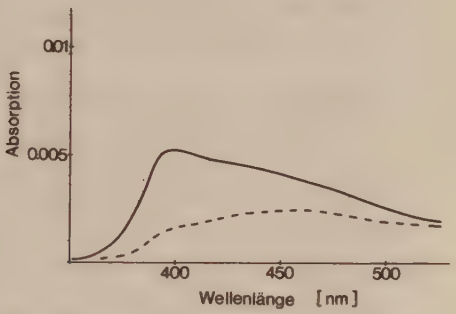


Fig. (52) System 4↓2

Absorptionsspektren der Mischfilme St3/16:Stearinsäure 2:1

—— A', - - - A°

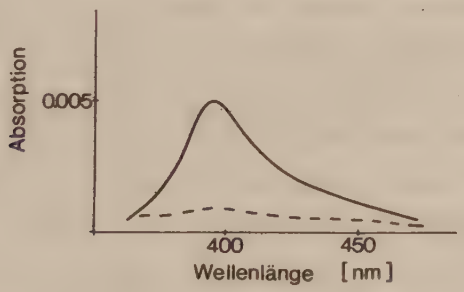


Fig. (53) System 3↓4

Absorptionsspektren des Mischfilms H4:Stearinsäure 1:1

—— A' - - - - A°

IV. Elektrochromie - Absorptionsänderung von Farbstoffen im elektrischen Feld

Aus den Absorptionsänderungen von Farbstofflösungen, die durch ein äußeres, angelegtes elektrisches Feld verursacht werden (Elektrochromieeffekt), versuchten Czekalla[23], Labhart [24] und Liptay [25] die Dipolmomente und Polarisierbarkeiten der angeregten Farbstoffmoleküle zu bestimmen. Da sich aufgrund der Ausrichtung der gelösten Farbstoffmoleküle im elektrischen Feld nur eine quadratische Abhängigkeit der Absorption von der angelegten Feldstärke messen läßt, ist es grundsätzlich nicht möglich, aus diesen Meßdaten Dipolmomente und Polarisierbarkeiten der angeregten Moleküle zu berechnen. Bisher wurde so verfahren, daß für Farbstoffmoleküle mit großem Dipolmoment im Grundzustand aus dem gemessenen Elektrochromieeffekt das Dipolmoment für den angeregten Zustand berechnet wurde, wobei die Polarisierbarkeitsdifferenz zwischen Grund- und angeregtem Zustand vernachlässigt wurde und vice versa. Prinzipiell einfacher gestaltet sich die Methode der Elektrochromiemessung, wenn die Farbstoffmoleküle gerichtet in ein festes Dielektrikum eingebaut werden können, was sich erreichen läßt mit der Schichtaufbaumethode nach Kuhn et al. [1]. Mit dieser Methode läßt sich eine lineare und eine quadratische Feldabhängigkeit der Absorption messen (feldabhängige Orientierung der Farbstoffe kann vernachlässigt werden), die in Beziehung zur Dipol- und Polarisierbarkeitsänderung während des Anregungsprozesses steht [11]. Die Bestimmung dieser Moleküldaten ist nicht nur

von theoretischem Interesse, sondern sie erlaubt auch, geeignete elektrochrome Farbstoffe als Sonden zur Bestimmung von Potentialgradienten in biologischen Membranen zu eichen.

1. Theorie zur Elektrochromiemessung

Nach der Theorie von Labhart [24] und Liptay [25,7] werden drei Effekte als ausschlaggebend für die Elektrochromie betrachtet: Der Bandenverschiebungseffekt, die Feldabhängigkeit des Übergangsmomentes und der Orientierungseffekt.

a) Bandenverschiebungseffekt

Bedeuten μ_z^i und α_{zz}^i Dipolmoment und Polarisierbarkeit eines betrachteten Moleküls im π-Elektronenzustand i in Richtung der z-Koordinate eines kartesischen Koordinatensystems, und wirkt ein homogenes elektrisches Feld F_z in positiver z-Richtung, so beträgt die potentielle Energie des i-ten Zustandes E_F^i .

$$(11)\quad E_F^i = E_{F=0}^i - \mu_z^i F_z - \frac{1}{2}\alpha_{zz}^i \cdot F_z^2$$

$E_{F=0}^i$ = potentielle Energie im feldfreien Raum.

Absorbiert das Farbstoffmolekül ein Lichtquant $h\cdot\nu$ (h = Plancksches Wirkungsquantum, ν = Frequenz), so berechnet sich die Übergangsenergie vom Grundzustand (g) zum angeregten Zustand (a):

$$(12)\quad E_F^a - E_F^g = h\cdot\nu_F = h\cdot\nu_{F=0} - (\mu_z^a - \mu_z^g)\cdot F_z - \frac{1}{2}(\alpha_{zz}^a - \alpha_{zz}^g)\cdot F_z^2$$

ν_F = Anregungsfrequenz bei $F \neq 0$

$\nu_{F=0}$ = Anregungsfrequenz bei $F = 0$

Die Bandenverschiebung beträgt

$$(13)\quad \Delta\nu = \nu_F - \nu_{F=0} = -\frac{\Delta\mu_z \cdot F_z}{h} - \frac{\Delta\alpha_{zz} \cdot F^2}{2h}$$

$\Delta\mu_z$ und $\Delta\mu_{zz}$ sind die Dipol- und Polarisierbarkeitsänderungen in z-Richtung während des Anregungsprozesses.

b) Feldabhängigkeit des Übergangsmoments

Die Intensität der Absorptionsbande wird durch das Übergangsmoment $\vec{\mu}^{ga}$ bestimmt.

$$(14)\quad \vec{\mu}^{ga} = \int \psi^g \sum_i e_i \vec{r}_i \psi^a \, d\tau$$

$\vec{r}_i$ sind die Ortskoordinaten der Kerne und Elektronen des Moleküls mit den Ladungen e_i; ψ^g bzw. ψ^a sind die Wellenfunktionen des Grund- bzw. Anregungszustandes. Im elektrischen Feld können die Wellenfunktionen verändert werden und damit auch die Absorptionsbande.
Das Übergangsmoment μ_F^{ga} im elektrischen Feld kann analog zu Gleichung (11) dargestellt werden.

$$(15)\quad \vec{\mu}^{ga}_{F\neq 0} = \vec{\mu}^{ga}_{F=0} + \alpha^{ga} \cdot F$$

Für $\vec{\mu}^{ga}_{F=0} >> \alpha^{ga} \cdot F$ kann die Feldabhängigkeit des Übergangsmoments vernachlässigt werden (wie es z.B. bei p-Nitroanilin, ein mit in dieser Arbeit untersuchten Farbstoffen vergleichbares Molekül, beobachtet wurde).

c) Orientierungseffekt

Der Orientierungseffekt kommt zustande, wenn die gelösten Farbstoffmoleküle sich im elektrischen Feld ausrichten (elektrisch induzierter Dichroismus). In monomolekularen Schichten kann dieser Effekt vernachlässigt werden, da die Chromophore fest eingebaut sind.

Berücksichtigt man nur den Bandenverschiebungseffekt, so kann aus der linearen und quadratischen Feldabhängigkeit der Absorptionsbande des Farbstoffilms bei bekannter Orientierung des Chromophors zum elektrischen Feld die Dipolmoment- und Polarisierbarkeitsdifferenz nach Gleichung (13) berechnet werden.

Die Elektrochromiespektren stellen die Differenz der Absorptionsspektren mit und ohne angelegtem Feld dar. Die Absorption A kann als Funktion A(ν) aufgefaßt werden. Eine Bandenverschiebung um Δν verursacht eine Funktionsänderung um ΔA. Man kann A(ν-Δν) als Taylor-Reihe entwickeln.

$$(16)\quad A(\nu-\Delta\nu) = A(\nu) + \frac{dA(\nu)}{d\nu}\cdot(-\Delta\nu) + \frac{1}{2}\frac{d^2A(\nu)}{d\nu^2}\cdot(-\Delta\nu)^2 \cdots$$

Für das Differenzspektrum ergibt sich dann, wenn höhere Glieder vernachlässigt werden:

$$(17)\quad \Delta A(\nu) = \frac{dA(\nu)}{d\nu}\cdot(-\Delta\nu) + \frac{1}{2}\frac{d^2A(\nu)}{d\nu^2}\cdot(-\Delta\nu)^2$$

Einsetzen von (13) in (17) ergibt:

$$(18)\quad \Delta A(\nu) = \frac{\Delta\mu_z\cdot F_z}{h}\cdot\frac{dA(\nu)}{d\nu} + \frac{\Delta\alpha_{zz}\cdot F_z^2}{2\cdot h}\cdot\frac{dA(\nu)}{d\nu}$$

$$+\left[\frac{\Delta\mu_z^2\cdot F_z^2}{2h^2} + \frac{\Delta\mu_z\cdot\Delta\alpha_{zz}\cdot F_z^3}{2h^2} + \frac{\Delta\alpha^2\cdot F_z^4}{8h^2}\right]\frac{d^2A(\nu)}{d\nu^2}$$

Terme mit höherer Feldabhängigkeit als F_z^2 wurden nicht gemessen und sollen deshalb hier nicht diskutiert werden.

Als linearen Effekt wird die Absorptionsänderung bezeichnet, die proportional der elektrischen Feldstärke ist:

$$(19)\quad \Delta A_{\perp}(\nu) = \frac{\Delta\mu_z \cdot F_z}{h} \cdot \frac{dA(\nu)}{d\nu}$$

Die Elektrochromiebande $\Delta A_{\perp}(\nu)$ muß also proportional der 1. Ableitung $\frac{dA(\nu)}{d\nu}$ sein, das Vorzeichen von $\Delta A_{\perp}(\nu)$ wird von $\Delta\mu_z$ bestimmt.

Der quadratische Effekt ist proportional dem Quadrat der elektrischen Feldstärke:

$$(20)\quad \Delta Aq(\nu) = \frac{\Delta\alpha_{zz} \cdot F_z^2}{2h} \cdot \frac{dA(\nu)}{d\nu} + \frac{\Delta\mu_z^2 \cdot F_z^2}{2h^2} \cdot \frac{d^2A(\nu)}{d\nu^2}$$

Die Elektrochromiebande $\Delta Aq(\nu)$ kommt durch Überlagerung zweier Effekte zustande.

Der 1. Summand in Gleichung 20 ist proportional der 1. Ableitung der Absorption und der Polarisierbarkeitsdifferenz. Der 2. Summand ist proportional der 2. Ableitung der Absorption und dem Quadrat der Dipolmomentdifferenz.

Die zwei Summanden können getrennt aus der Elektrochromiebande $\Delta Aq(\nu)$ berechnet werden, da im Maximum der Absorptionsbande gilt:

$\frac{dA(\nu)}{d\nu} = 0$ und $\frac{d^2A}{d\nu^2} =$ max. und für das Maximum der 1. Ableitung: $\frac{dA^2(\nu)}{d\nu^2} = 0$.

S. Schmidt [10] und H. Bücher[11] weisen darauf hin, daß bei der Bestimmung der Bandenverschiebung permanente Felder und Interferenzeinflüsse - beides bestimmt durch den Schichtaufbau - berücksichtigt werden müssen.

Sind die Farbstoffmoleküle entsprechend dem H-Aggregatmodell (siehe S. 38 - 40) angeordnet, so wird aufgrund der großen

Dipolmomente [+] ein permanentes elektrisches Feld in der Farbstoffschicht erzeugt. Dieses Feld induziert ein Dipolmoment, das dem permanenten Dipolmoment μ_z^g bzw. μ_z^a entgegengerichtet ist.

Unter Berücksichtigung eines permanenten Feldes F_z^p läßt sich für Gleichung (19) schreiben:

$$(21)\quad \Delta A_L = \left[(\Delta\mu_z + \Delta\alpha_{zz} \cdot F_z^p) \cdot \frac{1}{h} \cdot \frac{dA(\nu)}{d\nu} \right] \cdot F_z$$

und für Gleichung (20)

$$(22)\quad \Delta Aq = \left[\frac{\Delta\alpha_{zz}}{2h} \cdot \frac{dA(\nu)}{d\nu} + \frac{(\Delta\mu_z + \Delta\alpha_{zz} \cdot F_z^p)^2}{2\,h^2} \cdot \frac{d^2A(\nu)}{d\nu^2} \right] \cdot F_z^2$$

H. Bücher [11] hat die Form der Elektrochromiebanden (Chromophorlängsachsen parallel zur Schichtebene orientiert, senkrechter Lichteinfall) in Abhängigkeit von der Dicke der Dünnschichtkondensatoren untersucht und festgestellt, daß unverfälschte Elektrochromiebanden nur erhalten werden können, wenn der Dünnschichtkondensator als Interferenzfilter O. Ordnung (bezogen auf die Wellenlänge des Absorptionsmaximums des Farbstoffes) aufgebaut wird.

An den in dieser Arbeit untersuchten Farbstoffsystemen (Chromophorlängsachsen senkrecht zur Schichtebene orientiert, schräger Lichteinfall) wurden diese Interferenzeffekte nicht beobachtet. Die Form der Elektrochromiespektren blieb im Rahmen der Reproduzierbarkeit und der Meßgenauigkeit von der Dicke der Kondensatoren unabhängig.

+) 4-Dimethylamino-4'-nitro-azobenzol μ_z^g = 8,0 Debye
4-Dimethylamino-4'-nitro-stilben μ_z^g = 7,1 Debye [25]

2. Herstellung der Farbstoffkondensatoren

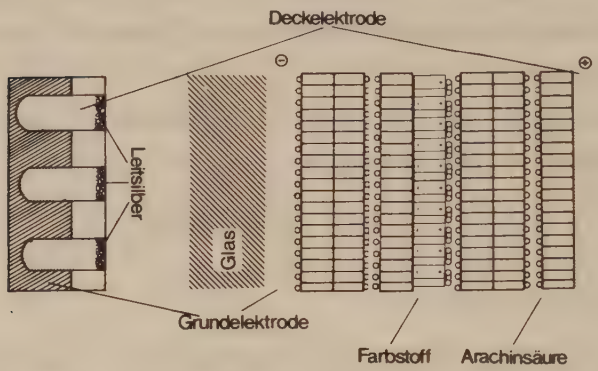


Fig. (54) Schematischer Aufbau der Dünnschichtkondensatoren, wie sie für die Elektrochromiemessungen verwendet wurden. Deckelektrode positiv gepolt.

Die Dünnschichtkondensatoren wurden nach der Methode von Bücher [11] hergestellt. Auf gereinigte Glasobjektträger wird im Hochvakuum bei $2 \cdot 10^{-5}$ Torr. Aluminium als Grundelektrode aufgedampft. Die Transmission der Al-Schicht kann mit einem Photometer während des Aufdampfens kontrolliert werden. Aluminiumschichten mit einer Transmission von 30 % und einem elektrischen Widerstand R = 250 Ω erwiesen sich als brauchbare Elektroden für die Elektrochromiemessung. Auf die frisch aufgedampften Aluminiumschichten (höchstens 10 Stunden alt) lassen sich monomolekulare Filme gut aufziehen. Als Deckelektrode kann auf das Schicht-Dielektrikum wiederum Aluminium (T = 30 %) aufgedarpft werden. Die Grund- und die Deckelektrode werden am Objektträgerrand mit Leitsilber bestrichen. Auf diese Weise kann mit Hilfe von Krokodil-

klemmen elektrischer Kontakt hergestellt werden. Die Qualität der Kondensatoren wurde überprüft, indem der Leckstrom des Dünnschichtkondensators bei einer Spannung von 1 - 6 Volt gemessen wurde. Kondensatoren mit einem Leckwiderstand R_L > 1MΩ wurden für die Elektrochromiemessung weiterverwendet.

Da die Farbstoffilme AZBI3/18 : C_{18} = 2:1, AZ3/16 : AZ3/16/16 = 1:2 und H4 : $C_{18}OOH$ = 1:1 sich gut auf Glasträger übertragen ließen, wobei die Chromophorlängsachsen senkrecht zur Schichtebene orientiert waren, wurde die Elektrochromie dieser Systeme untersucht.

3. Einfluß des Dielektrikums auf das angelegte Feld in der Farbstoffschicht

Für die Auswertung des Elektrochromieeffektes interessiert das wirksame elektrische Feld im Farbstoffdielektrikum. Die hier benutzten Dünnschichtkondensatoren lassen sich im Ersatzschaltbild als eine Reihenschaltung von verschiedenen Kapazitäten auffassen.

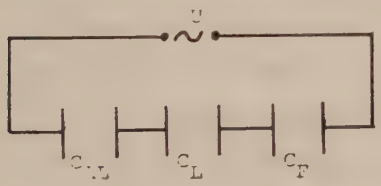


Fig. (55) Ersatzschaltbild eines Dünnschichtkondensators.
C_{AL}: AL_2O_3 - Kapazität
C_L: Lipid-Kapazität
C_F: Farbstoffkapazität

Die dielektrische Verschiebung ist in allen drei Kondensatoren gleich groß. Es gilt:

$$(23)\quad Dk_z^{AL} \cdot F_z^{AL} = Dk_z^{F} \cdot F_z^{F} \qquad (23')\quad Dk_z^{L} \cdot F_z^{L} = Dk_z^{F} \cdot F_z^{F}$$

Die angelegte Spannung U ist gleich der Summe der Teilspannungen.

$$(24)\quad U = F_z^{AL} \cdot d^{AL} + F_z^{L} \cdot d^{L} \cdot N^{L} + F_z^{L} \cdot d^{F} \cdot N^{F}$$

Aus den Gleichungen (23), (23') und (24) ergibt sich für die Feldstärke:

$$(25)\quad F_z^{F} = \frac{U}{Dk_z^{F}\left(\frac{d^{AL}}{Dk_z^{AL}} + \frac{d^{L} \cdot N^{L}}{Dk_z^{L}}\right) + d^{F} \cdot N^{F}}$$

N: Anzahl der Schichten — Index AL: AL_2O_3-Schicht

d: Dicke der Monoschicht — L: Lipid

Dk_z: Dielektrizitätskonstante in z-Richtung — F: Farbstoff

F_z: Feldstärke in z-Richtung

Aus Kapazitätsmessungen von Dünnschichtkondensatoren lassen sich die Werte d/Dk bestimmen. Für Fettsäuren verschiedener Kettenlänge wurde gefunden:

Arachinsäure (C_{20}) $\frac{d^{L}}{Dk_z^{L}} = 11{,}1$ Å [2)]

Stearinsäure (C_{18}) $\frac{d^{L}}{Dk_z^{L}} = 9{,}5$ Å [2)]

Palmitinsäure (C_{16}) $\frac{d^{L}}{Dk_z^{L}} = 8{,}0$ [2)]

Aluminiumoxid $\frac{d^{AL}}{Dk_z^{AL}} = 3{,}9$ Å [2)]

Farbstoff H 1 $\frac{d^{F}}{Dk_z^{F}} = 3{,}65$ [13)]

Mit dem Wert $d^{F} = 16$ Å für die Länge des H1-Chromophors (Abschätzung aus dem Kalottenmodell) erhält man für die

Dielektrizitätskonstante $Dk_z^F = 4,4$.

Da nur ein Teil der Chromophore senkrecht zur Schichtebene orientiert war (siehe Absorptionsspektrum S. 14), müßte für die Berechnung von DK_z^F ein gemittelter Wert für die Dicke der Farbstoffschicht angenommen werden, welcher kleiner als 16 Å ist. Für die Berechnung des elektrischen Feldes nach Gleichung (25) wird $Dk_z^F = 4$ gesetzt. Dieser abgeschätzte Wert erscheint plausibel, wenn man ihn mit der Dielektrizitätskonstanten von Anthracen-Kristallen vergleicht ($Dk_z = 3,84$)[27].

Die Dicke der Farbstoffmonoschichten (AZBI3/18 : $C_{18}OOH$ = 2:1, M4 : $C_{18}OOH$ = 1:1) sind vergleichbar mit einer Stearinsäuremonoschicht: $d^F = d^{18} = 25,8$ Å [2]. Die Dicke der AZ3/16-AZ3/16/16-Schicht setzt sich zusammen aus $d^F = d^{18}$ und der Dicke einer Palmitinsäureschicht.

4. Berechnung der ersten und zweiten Ableitung der Absorptionsbande

Die gemessene Absorptionskurve für das System 3↓3 (AZBI3/18 : $C_{18}OOH$ = 2:1) wurde durch eine Lorentzkurve dargestellt (Gl.26). Aus der so ermittelten Lorentzkurve wurde die erste und zweite Ableitung berechnet und in Fig. (57) dargestellt.

$$(26) \qquad A(\nu) = \frac{A_o}{1 + b \cdot (\nu - \nu_o)^2}$$

$$(27) \qquad \frac{dA(\nu)}{d\nu} = - \frac{2 \cdot A_o \cdot b(\nu-\nu_o)}{[1+b(\nu-\nu_o)^2]^2}$$

$$(28) \qquad \frac{d^2A(\nu)}{d\nu^2} = - \frac{2 \cdot A_o (1-3b\ (\nu-\nu_o)^2)}{[1+b \cdot (\nu-\nu_o)^2]^3}$$

A_o = maximale Absorption, ν = Frequenz

ν_o bzw. $\nu_{1/2}$ = Frequenz an der Stelle A_o bzw. 1/2 A_o

$b = (\nu_{1/2} - \nu_o)^{-2}$

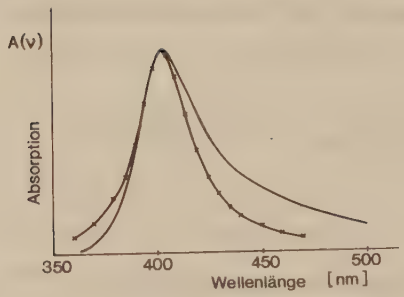


Fig. (56)
—— Absorptionsbande A' des Systems 3↓3 (AZDI3/18:C_{18}OOH = 2:1)
+ —— + Lorentzkurve nach Gl. 26

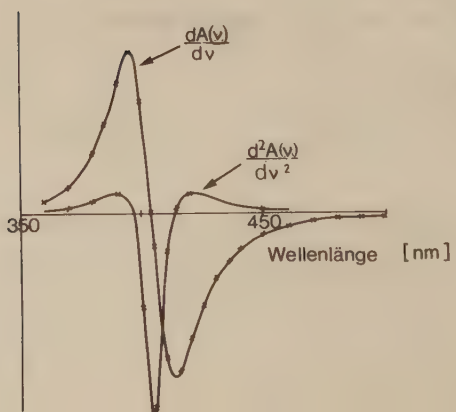


Fig. (57)
Erste und zweite Ableitung der Lorentzkurve nach Gl. (27 und (28).

Die Lorentzkurve in Fig. 56 ist der kurzwelligen Flanke der Absorptionsbande am besten angenähert. Der langwellige Bereich setzt sich wahrscheinlich aus Absorptionsbanden verschiedener Farbstoffaggregate zusammen und kann deshalb nicht durch eine einzelne Lorentzkurve wiedergegeben werden. (Diese Feststellung gilt auch für die Absorptionsspektren der Systeme AZ3/16:AZ3/16/16 = 1:2 und H4:C_{18}OOH = 1:1). Aus diesem Grunde bleibt die Auswertung der Elektrochromiespektren auf die kurzwellige Flanke der Aggregatbande, die als Teil einer isolierten Absorptionsbande betrachtet werden kann, beschränkt.

Für die Auswertung der Elektrochromiespektren interessieren besonders die Maxima und Nullstellen der 1. und 2. Ableitung. Das Maximum der 1. Ableitung und die Nullstelle der 2. Ableitung liegen bei derselben Frequenz ν bzw. Wellenlänge λ. Das Maximum der 2. Ableitung und die Nullstelle der 1. Ableitung liegen bei der Frequenz ν_o bzw. Wellenlänge λ_o. Die Werte für $\frac{dA(\nu)}{d\nu} = \max.$, $\frac{d^2A(\nu)}{d\nu^2} = \max.$ und die Wellenlänge für die Nullstellen wurden für die gemessenen Absorptionsspektren berechnet. Das Maximum der 1. Ableitung liegt bei der Frequenz $\nu = 0{,}577\ (\nu_{1/2} - \nu_o) + \nu_o$.

$$(29)\quad \frac{dA(\nu)}{d\nu} = -\frac{0{,}65 \cdot A_o}{\nu_{1/2} - \nu_o}$$

und für das Maximum der 2. Ableitung bei der Frequenz $\nu = \nu_o$

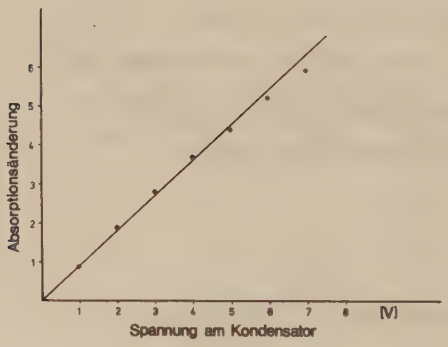
$$(30\quad \frac{d^2A(\nu)}{d\nu^2} = -\frac{2\,A_o}{(\nu_{1/2} - \nu_o)^2}$$

5. Diskussion der Elektrochromiespektren

Ausführlich sollen die Elektrochromiespektren des Systems AZBI3/18 : $C_{18}OOH$ = 2:1 diskutiert werden, weil Aufbausysteme mit Vorzugsorientierungen der Chromophore beim Austauchen (System 4↑4), beim Eintauchen (3↓) und beim Aus- und Eintauchen (3↓ ↑4) hergestellt werden konnten (siehe S. 55).
Faßt man die Ausdrücke in den Klammern der Gleichungen (21) und (22) zusammen, so erhält man folgende phänomenologische Gleichung:

(31) $\Delta A = \Delta A_L + \Delta A_q = a \cdot F_z + b \cdot F_z^2$

Die Faktoren "a" und "b" in Gleichung (31) sind für Spannungen bis 7 Volt bzw. Feldstärken bis $1{,}5 \cdot 10^6 \frac{V}{cm}$ konstant (siehe Fig. (58) u.(59), 3↓3, AZBI3/18:$C_{18}OOH$=1:2)



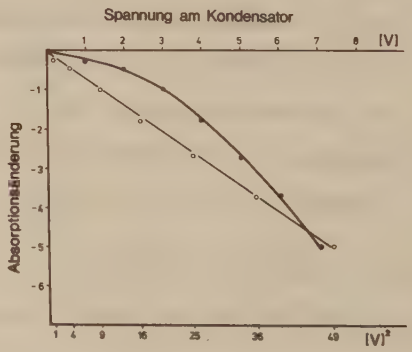


Fig. (58) linearer Effekt Fig. (59) quadratischer Effekt

Abhängigkeit der Absorptionsänderung von der angelegten Spannung bei konstanter Wellenlänge. System 3↓3, λ = 390 nm. In Fig. (59) ist $\Delta A'_q$ in Abhängigkeit von U —·—·— und in Abhängigkeit von U^2 —o—o— dargestellt.

Damit ist gezeigt, daß die Voraussetzung kleiner Störungen durch das elektrische Feld, unter der die Gleichungen (21) und (22) abgeleitet wurden, für die Elektrochromie erfüllt ist. Bei Anwendungen von Feldstärken > $2 \cdot 10^6$ V/cm wurden häufig die Farbstoffschichten zerstört - wahrscheinlich durch Elektrolyse.

Die Systeme 4↑4, 3↓3 und 3↓↑4 (AZBI3/18:$C_{18}OOH$ = 1:2) zeigen einen linearen und einen quadratischen Elektrochromieeffekt (Fig. 58 - 61), die wie die Absorptionsspektren (Fig. 49 und 50, S. 56) von der Polarisationsrichtung des Lichtes abhängen. Der lineare Effekt $\Delta A'_L$ einer Farbstoffschicht, die während des Eintauchens aufgezogen wird (System 3↓3), wechselt gegenüber der beim Austauchen aufgezogenen Schicht (System 4↑4) das Vorzeichen. Der quadratische Effekt $\Delta A'_q$ ist unabhängig von der Aufziehrichtung und hat in den Systemen 3↓3, 4↑4, 3↓↑4 das gleiche Vorzeichen. Werden Farbstoffschichten mit entgegengesetzter Aufziehrichtung in das Dielektrikum eingebaut (System 3↓↑4) so wird der lineare Effekt fast kompensiert, der quadratische Effekt ist aber doppelt so groß wie der einer einzelnen Farbstoffschicht. Die Elektrochromiebanden $\Delta A'_L$ der Systeme 4↑4 und 3↓3 (Fig. 58 und 60) sind im kurzwelligen Bereich proportional der 1. Ableitung der Absorptionsbande in Fig. 57 ($\Delta A'_L$ = 0 für λ = 404 nm, $dA/d\nu$ = 0 für λ = 404 nm, $\Delta A'_L$ = max für λ = 392 nm, $dA/d\nu$ = max für λ = 395 nm), was zeigt, daß der lineare Effekt entsprechend der Gleichung (21) als Bandenverschiebung gedeutet werden kann. Entsprechend der Orientierung der Chromophore zum elektrischen Feld im System 3↓3 bzw. 4↑4 wird die Absorptionsbande hypsochrom bzw.bathochrom

verschoben, was bedeutet, daß der angeregte Zustand der Farbstoffmoleküle unter Einwirkung des elektrischen Feldes F_z^F stärker destabilisiert bzw. stabilisiert wird als im Grundzustand. Der quadratische Elektrochromieeffekt ist nicht proportional der 1. Ableitung ($\Delta A'_q = 0$ für λ = 400 nm System 3↓3 und 4↑4, λ = 398 nm System 3↓↑4). Die Verschiebung des Nulldurchgangs zu kürzeren Wellenlängen kann als Überlagerung des ersten und zweiten Summanden der Gleichung (20) gedeutet werden (siehe S. 62).

Bei der Wellenlänge des Absorptionsmaximums (λ_o = 404 nm) verschwindet die 1. Ableitung (d.h. der 1. Summand wird null) und der quadratische Effekt wird allein durch den zweiten Summanden bestimmt, was die gute Übereinstimmung der berechneten Größe ($\Delta\mu_z + \Delta\alpha_{zz} \cdot F_z^F$) aus dem linearen Effekt bei λ=392 nm (3,1 Debye) und dem quadratischen Effekt bei λ = 404 nm, · (4,1 Debye, siehe Tabelle (1)) zeigt. Der quadratische Effekt aller Farbstoffschichten entspricht einer bathochromen Verschiebung der Absorptionsbande. Die Polarisierbarkeit der Farbstoffmoleküle nimmt demnach im angeregten Zustand zu.

Der geringe lineare Effekt des Systems 3↓↑4 ist nicht proportional der 1. Ableitung der betrachteten H-Aggregatbande (λ_o= 404 nm), sondern kann Farbstoffaggregaten mit dem Absorptionsmaximum bei λ=412 nm zugeordnet werden, welche nur in der beim Eintauchen aufgezogenen Schicht vorhanden sind.

Fig.(53 - 63) Elektrochromiespektren von AZBI3/18:$C_{18}OOH$ = 1:2
Absorptionsspektren S. 56

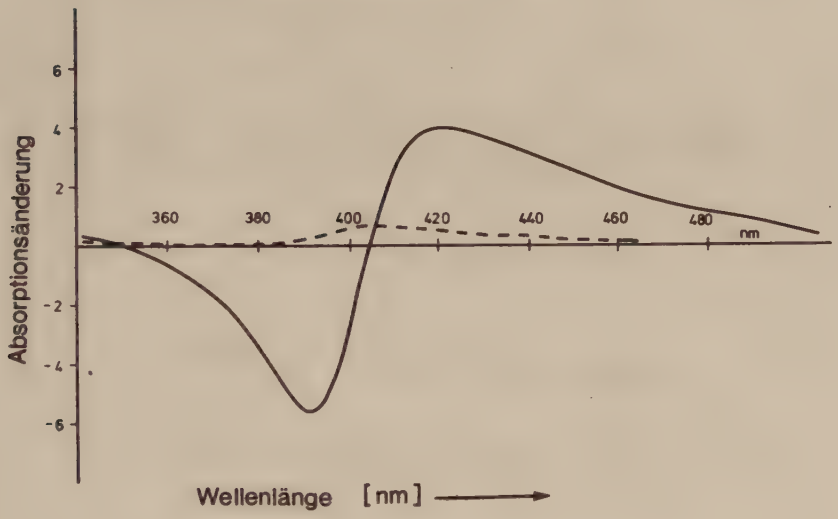


Fig. (58) System 4+4
linearer Effekt —— $\Delta A'_L \cdot 10^4$, - - - $\Delta A''_L \cdot 10^4$
$F^F_z = 1{,}02 \cdot 10^6$ V/cm,

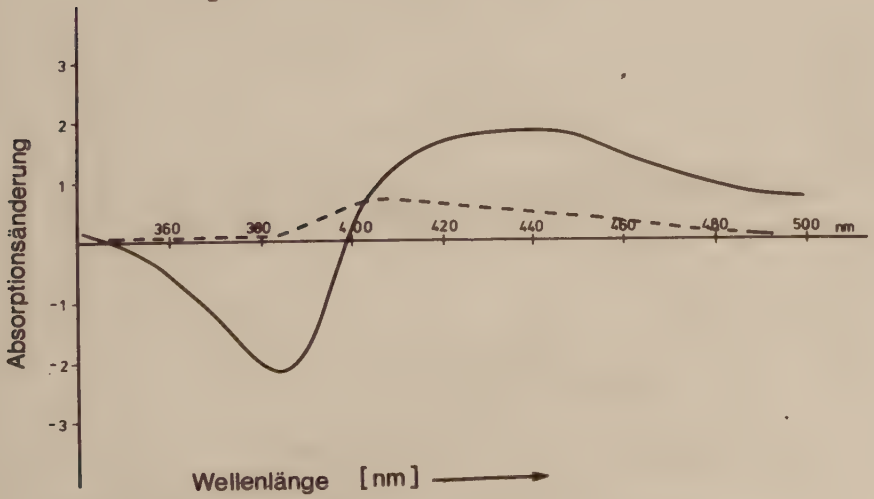


Fig. (59) System 4+4
quadratischer Effekt —— $\Delta A'_q \cdot 10^4$, - - - $\Delta A''_q \cdot 10^4$
$F^F_z = 1{,}02 \cdot 10^6$V/cm

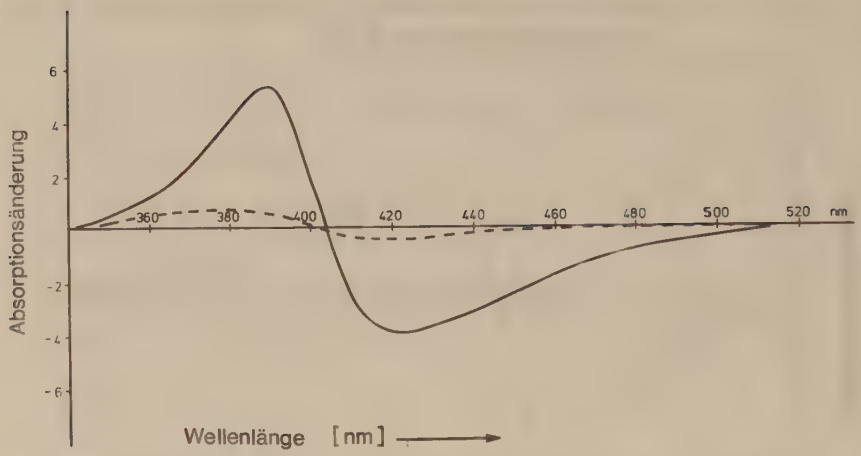


Fig. (60) System 3+3

linearer Effekt —— $\Delta A'_L \cdot 10^4$ - - - $-\Delta A' \cdot 10^4$

$F_z = 1{,}08 \cdot 10^6$ V/cm

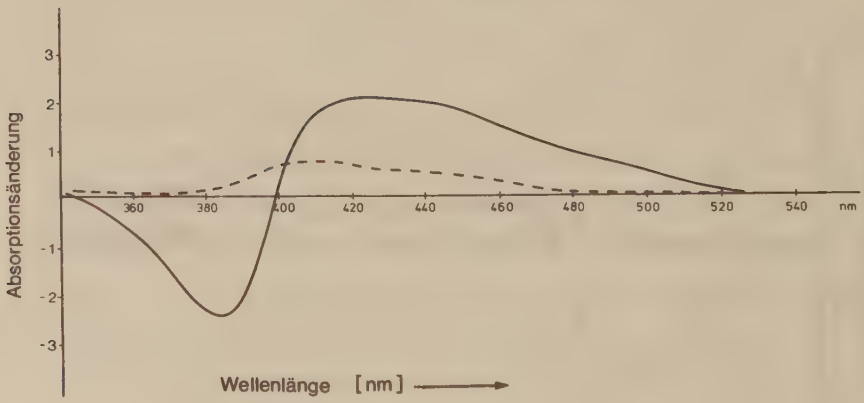


Fig. (61) System 3+3

quadratischer Effekt —— $\Delta A'_q \cdot 10^4$, - - - $-\Delta A'_q \cdot 10^4$

$F_z^F = 1{,}08 \cdot 10^6$ V/cm

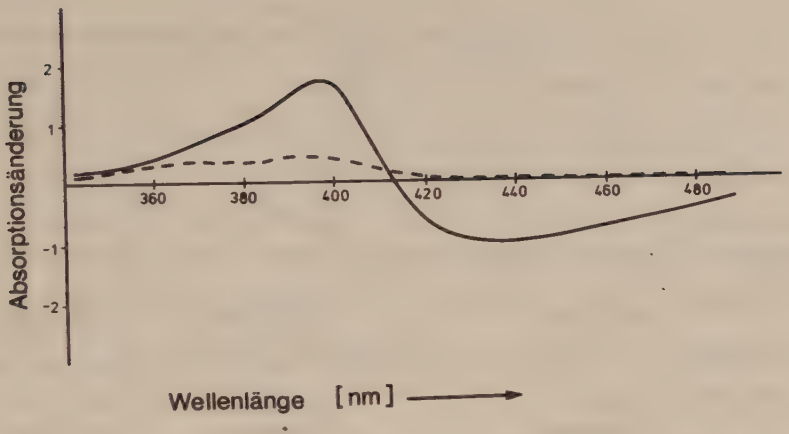


Fig. (62) System 3+4

linearer Effekt, —— $\Delta A'_L \cdot 10^4$, -----$\Delta A' \cdot 10^4$

$F_z^F = 1{,}07 \cdot 10^6$ V/cm

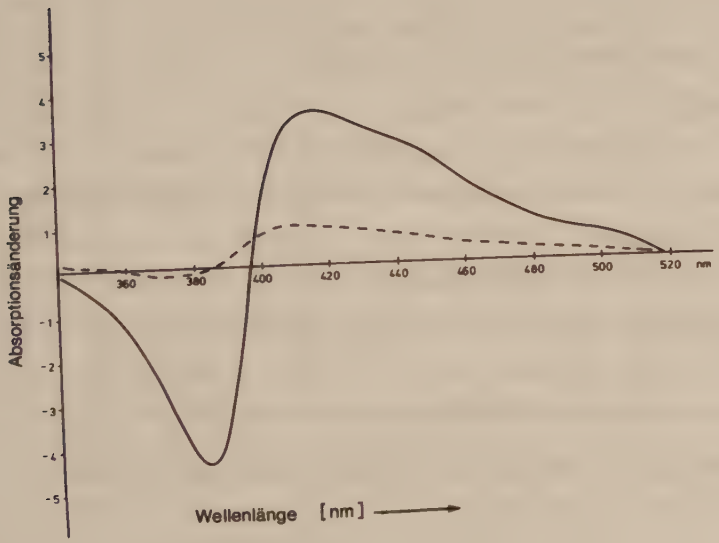


Fig. (63) System 3+4

quadratischer Effekt,— $\Delta A'_q \cdot 10^4$, ---- $\Delta A'_q \cdot 10^4$

$F_z^F = 1{,}07 \cdot 10^6$ V/cm

Tabelle (1) System AZBI3/18 : Stearinsäure = 2:1

	System					
	4↑4		3↓3		3↓↑4	
$F_z^F \cdot 10^{-3}$ [erg/el.E.·cm]	3,39		3,58		3,55	
$\frac{dA}{d\nu} \cdot 10^{16}$ [s]	3,43 (Maximum)		3,43 (Maximum)		5,9 (Maximum)	
$\frac{d^2A}{d\nu^2} \cdot 10^{29}$ [s^2]	2,4 (Maximum)		2,4 (Maximum)		4,3 (Maximum)	
$\Delta A_L' \cdot 10^4$	-5,5 (λ=392 nm)		+5,4 (λ=392 nm)		—	
$\Delta A_q' \cdot 10^4$	-1,8 (λ=392 nm)	+0,6 (λ=404 nm)	-1,9 (λ=392 nm)		-3,6 (λ=392nm)	+2,7 (λ=404nm)
$(\Delta\mu_z + \Delta\alpha_{zz} \cdot F_z^p)$ [Debye]	3,1 (λ=392 nm)	4,1 (λ=404nm)	2,9 (λ= 392 nm)		6,0 (λ= 404 nm)	
$\Delta\alpha_{zz}$ [$Å^3$]	605 (λ= 392 nm)		560 (λ= 392 nm)		550 (λ= 392 nm)	
$A_o \cdot 10^2$	1.0 (λ = 404 nm)		1.0 (λ = 404 nm)		2.0 (λ = 404 nm)	

Literaturwerte über die Größen $\Delta\mu_z$ u. $\Delta\alpha_{zz}$ sind nicht bekannt.

An dem Beispiel des AZBI3/18-Systems konnte gezeigt werden, daß mit der auf S. 50 ff. beschriebenen Theorie der Elektrochromie die Absoptionsänderungen der Farbstoffschichten im elektrischen Feld gut interpretiert werden können. Aus den Elektrochromiespektren des linearen Effektes der Systeme AZ 3/16:AZ3/16/16 = 1:2 bzw. H4 : $C_{13}OOH$ = 1:1 ist ersichtlich, daß bei der Wellenlänge $\lambda = \lambda_o - 7$ nm bzw. $\lambda = \lambda_o - 3$ nm (statt $\lambda = \lambda_o$) die Absorptionsänderung $\Delta A'_L = 0$ beträgt. Die Auswertung der Elektrochromiespektren erfolgt deshalb unter der Annahme, daß die Absorptionsmaxima der in Dünnschichtkondensatoren eingebauten Farbstoffe AZ3/16 - AZ3/16/16 bzw. H4 um 7 nm bzw. 3 nm zur kürzeren Wellenlänge verschoben sind, bezogen auf λ_o der entsprechenden Aufbausysteme ohne Elektroden.

Diese Annahme ist plausibel, wenn man bedenkt, daß diese Farbstoffe stark solvatochrom sind (der Farbstoff AZBI3/18 ist dagegen schwach solvatochrom). Der lineare Effekt bzw. quadratische Effekt beider Systeme kann als hypsochrome bzw. bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande interpretiert werden. Für die Dipolmomentdifferenz $\Delta\mu_z$ der entsprechenden Azo- und Stilbenfarbstoffe wurden positive Werte ermittelt [7] (siehe Tabelle 2). Demnach müssen die Farbstoffdipolmomente der beim Eintauchen aufgezogenen H4-Schicht (3↓5) und beim Austauchen aufgezogenen AZ3/16-AZ3/16/16-Schicht (4↑4) antiparallel zum angelegten Feld F_z (Deckelektrode positiv) orientiert sein. Dieser Annahme entsprechen genau die Modellvorschläge für Monolayerstrukturen des H4-Films (siehe S. 40, Zustand II) und des AZ3/16-AZ3/16/16-Films (siehe S. 45, Fig. (37), Zustand III).

In Tabelle(2)sind die aus den Elektrochromiespektren berechneten Werte für $\Delta\alpha_{zz}$ und $\Delta\mu_z$ und die aus der Elektrochromie von Lösungen der Farbstoffe 4-Dimethylamino-4'-nitro-stilben und 4-Dimethylamino-4'-nitroazobenzol aufgeführt. Der von A. Schweig [31] berechnete Wert der Polarisierbarkeitsdifferenz für 4-Dimethylamino-4'-nitro-stilben nach der Elektronengasmethode stimmt mit dem ermittelten Wert aus dem quadratischen Effekt für das H4-Molekül gut überein.

Fig. (64) und (65) Elektrochromiespektren von AZ3/16 : AZ3/16/16 = 1:2
Absorptionsspektren S. 53

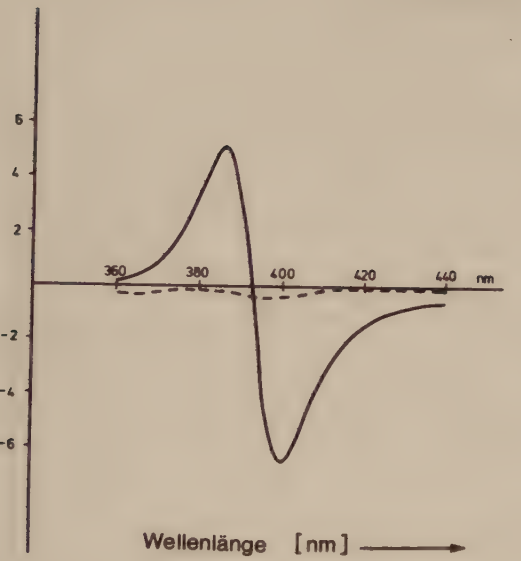


Fig.(64) System 4+4
linearer Effekt,
——$\Delta A'_L \cdot 10^4$, ---- $\Delta A''_L \cdot 10^4$
$F_z^F = 1{,}17 \cdot 10^6$ V/cm

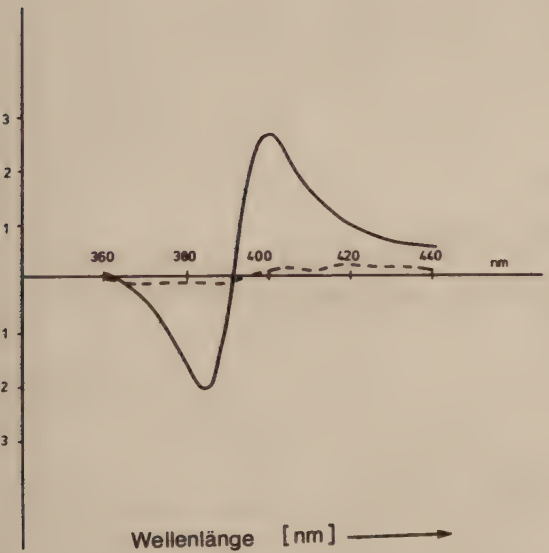


Fig. (65) System 4+4
quadratischer Effekt,
—— $\Delta A'_q \cdot 10^4$, ---- $\Delta A''_q \cdot 10^4$
$F_z^F = 1{,}17 \cdot 10^6$ V/cm

Fig. (66) u. (67) Elektrochromiespektren von H4:Stearinsäure = 1:1

Absorptionsspektren S. 57

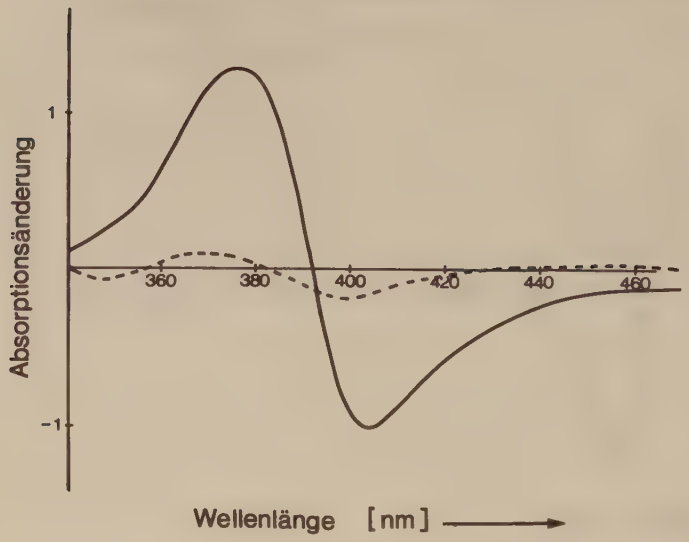


Fig. (66) System 3+5
linearer Effekt, —— $\Delta A_L' \cdot 10^4$, --- $\Delta A_L'' \cdot 10^4$
$F_z^F = 1 \cdot 10^6$ V/cm

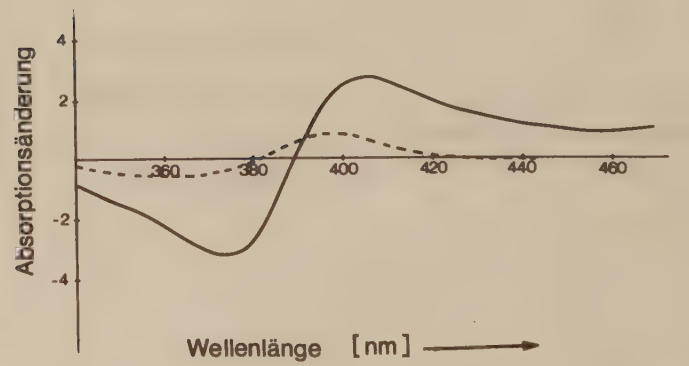


Fig. (67) System 3+5,
Quadratischer Effekt, —— $\Delta A_q' \cdot 10^5$, ----- $\Delta A_q'' \cdot 10^5$
$F_z^F = 1 \cdot 10^6$ V/cm

Tabelle (2)	System AZ3/16 : AZ3/16/16 = 1 : 2 4+4	System H4 : Stearinsäure 1 : 1 3+5
$F_z^F \cdot 10^{-3}$ [erg/el.E.·cm]	3,9	3,4
$\frac{dA(\nu)}{d\nu} \cdot 10^{16}$ [s]	10,06 (Maximum)	1,9 (Maximum)
$\frac{d^2A(\nu)}{d\nu} \cdot 10^{29}$ [s^2]	8,47 (Maximum)	1,34 (Maximum)
$\Delta A_L' \cdot 10^4$	+5,3 (λ=387)	1,28 (λ=380nm)
$\Delta A_q' \cdot 10^4$	2,0 (λ= 387) 0,8 (393 nm)	0,34 (λ=380 nm) 0,07 (392 nm)
$(\Delta\mu_z + \Delta\alpha_{zz} \cdot F_z^p)$ Debye	1,9 (λ= 387) 2,3 (393 nm)	1,9 (380 nm) 2,0 (λ = 392 nm)
$\Delta\alpha_{zz}$ [Å^3]	223	210
F_z^p (berechnet nach Gl. 36) [erg/el.E.·cm] · 10^{-4}	7,1	--
$\Delta\mu_z$ (Debye) (Berücksichtigung von F_z^p)	15,5	--
$\Delta\mu_z$, $\Delta\alpha_{zz}$ [Debye] [Å^3] (in Lösung)	17 [7] , --	17,9 [7] , 150 [30]
$\Delta\mu_z$, $\Delta\alpha_{zz}$ [Debye] [Å^3] (theoret.)	- -	10,7 , 157 [31]
$A_o \cdot 10^2$	2.1 (λ_o= 400 nm)	0,5 (λ_o= 395 nm)

6. Abschätzung des permanenten elektrischen Feldes in der Farbstoffschicht AZ3/16- AZ3/16/16 (1:2)

Die Farbstoffmischschichten, die als zweite Komponente Fettsäuren enthalten, bilden keine echten Mischungen (siehe S. 55 u. 56). Die Größe der Farbstoffaggregate im entmischten Film ist nicht bekannt. Für das AZ3/16- AZ3/16/16-System (1:2) dagegen kann man annehmen, daß die dicht gepackten Chromophore eine homogene Dipolschicht bilden. Das elektrische Feld innerhalb dieser Schicht soll näherungsweise berechnet werden.

a) Näherung durch Plattenkondensatormodell

Betrachtet man die Farbstoffdipolschicht als Plattenkondensator, dessen Plattenabstand der Länge l des Dipols entspricht und dessen Ladungsdichte durch Gleichung (32) gegeben ist, so kann das elektrische Feld F_z^p nach Gleichung (33) berechnet werden.

(31) $$F_z^p = \frac{4\pi\sigma}{Dk_z^F}$$

(32) $$\sigma = \frac{\mu_z^{g(\pi)}}{l \cdot a}$$

(33) $$F_z^p = \frac{4\pi\ \mu_z^{g(\pi)}}{Dk_z^F \cdot l \cdot a}$$

σ = Ladungsdichte, l = Länge des Dipols

$\mu_z^{g(\pi)}$: Dipolmoment des π-Elektronensystems im Vakuum

($\mu_z^{g(\pi)} = 3/2 \cdot \mu_z^g$ 28) μ_z^g: experimentell bestimmtes Dipolmoment)

a : Fläche pro Molekül, Dk_z^F: Dielektrizitätskonstante der Farbstoffschicht

$a = 28 \cdot 10^{-16}$ cm^2/Molekül (aus der Schubflächenisotherme ermittelt)

$l = 16 \cdot 10^{-8}$ cm (Abschätzung aus der Länge eines entsprechenden Kalottenmodells)

$\mu_z^g = 8$ Debye [25], $Dk_z^F = 4$ (siehe S. 67)

Werden die folgenden Werte in Gleichung (33) eingesetzt, so ergibt sich ein Wert:

$$F_z^p = 3{,}4 \cdot 10^4 \text{ erg/el.E.} \cdot \text{cm} \triangleq 2{,}5 \cdot 10^7 \text{ V/cm}$$

b) Näherung durch ausgedehnte Dipole

Bei der Berechnung des Feldes F_z^p nach dem Plattenkondensatormodell wurden die Dipolladungen als verschmiert betrachtet. Für die Auswertung des linearen Elektrochromieeffektes interessiert aber die Wechselwirkungsenergie des Grund- und angeregten Zustandes eines betrachteten Farbstoffdipols mit seinen Nachbardipolen. Eine bessere Abschätzung des effektiven Feldes F_z^p kann erhalten werden, wenn man das Feld der Nachbarmoleküle im Umkreis von r = s nach dem Modell des ausgedehnten Dipols (F_z^I) und das der weiter entfernt liegenden Dipole nach dem Kondensatormodell berechnet (F_z^{II}).

Nach dem Modell des ausgedehnten Dipols ist das elektrische Potential am Punkt P_1 (siehe Fig. (68))

$$(34) \quad \phi_1 = \frac{\mu_z^{g(\pi)}}{Dk_z^F \cdot l} \cdot \sum_{r_i<s} \left(\frac{1}{r_i} - \frac{1}{\sqrt{r_i^2+l^2}} \right)$$

und am Punkt P_2 : $\phi_2 = -\phi_1$

Für das elektrische Feld ergibt sich

$$(35) \quad F_z^I = -\frac{\phi_2 - \phi_1}{l}$$

Für das elektrische Feld der übrigen Dipole (Kondensatormodell) gilt [29]

$$(36) \quad F_z^{II} = \frac{4\pi\sigma}{\sqrt{1+(\frac{2s}{l})^2}}$$

Die Querschnittsfläche des Chromophors von a = 28 Å^2 wird in diesem Modell einem Rechteck mit der Länge 7 Å und der Breite 4 Å angenähert. Mit diesen Werten und denen, die für das Plattenkondensatormodell benutzt werden, kann das effektive elektrische Feld nach Gleichung (37) berechnet werden.

$$(37) \quad F_z^P = F_z^I + F_z^{II}$$

Im Umkreis von r = 14 Å werden 22 Moleküle als ausgedehnte Dipole erfaßt. Das effektive Feld beträgt

$$F_z^P = (3{,}15+4{,}20)\ 10^4 = 7{,}25\cdot10^4 \text{erg/}_{\text{el. E.cm}}$$

Für r = 21 Å (44 Moleküle) ergibt sich

$$F_z^P = (3{,}95+3{,}02)\cdot10^4 = 6{,}97\cdot10^4 \text{erg/}_{\text{el.E.cm}} = 2{,}1\cdot10^7 \text{ V/cm}$$

Mit dem Wert $\Delta\alpha_{zz}$, ermittelt aus dem quadratischen Elektrochromieeffekt, und der abgeschätzten Größe für F_z^P berechnet sich aus dem linearen Elektrochromieeffekt die Dipolmomentdifferenz $\Delta\mu_z$ = 15,5 Debye (siehe Tabelle 2), S. 80). Dieser Wert für die Farbstoffe AZ3/16 und AZ3/16/16 stimmt mit dem $\Delta\mu_z$-Wert für 4-Dimethylamino-4'-nitrobenzol ($\Delta\mu_z$ = 17 Debye, Liptay [7]) gut überein.

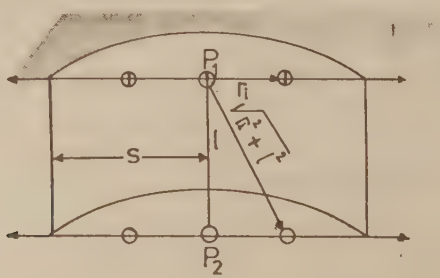
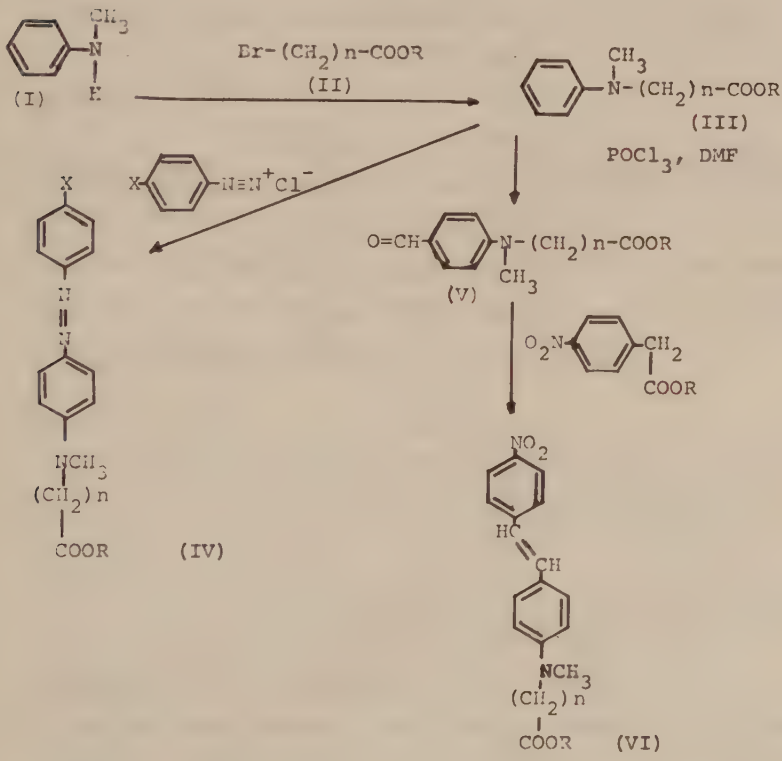


Fig. (68) Anordnung der Farbstoffmoleküle zur Dipolschicht (schematisch)

V. Präparativer Teil

1) Die Synthesen der Farbstoffe H1, H2 und H3 sind in der Diplomarbeit [13] beschrieben.

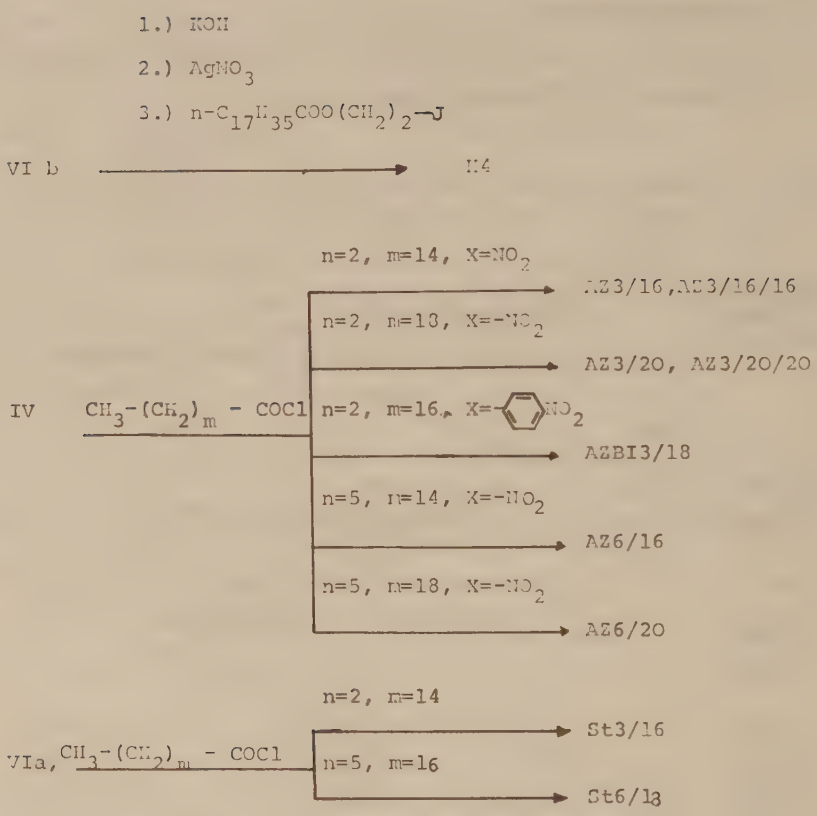
2) Synthesewege zu den Chromophorsystemen mit Lipidstruktur (schematisch)



IV : R = $-CH_2-\underset{OH}{CH}-\underset{OH}{CH_2}$ n = 2,5 X = $-NO_2$, $-NO_2$

VIa: R = $-CH_2-\underset{OH}{CH}-\underset{OH}{CH_2}$ n = 2,5

VIb: R = $-CH_3$, n = 5



Synthese von Stearinsäure -(2)-j-äthylester:

1,7 g (0,01) Jodäthanol + 10 ml Chloroform + 1,4 g Chinolin werden auf 0° abgekühlt. Unter Rühren werden 3,1 g Stearinsäurechlorid in 10 ml Chloroform zugetropft. Danach wird bei Raumtemperatur 1 d weitergerührt. Das Reaktionsgemisch wird HCL-sauer ausgeschüttelt. 2 x mit eiskalter $NaHCO_3$-Lösung behandelt und 3 x mit Wasser (+NaCl) gewaschen. Anschliessend wird über Na_2SO_4 getrocknet und das Chloroform abdestilliert. Der Rückstand wird in Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 80 % Fp: 59,1 - 60,7° C

Synthese von III (n=5, R:-CH_3) :

10 g Bromhexansäuremethylester (II) und 25 g N-Methylanilin (I) werden 1 d bei Raumtemperatur und 1 d bei 60° C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit Äther verdünnt, mit $NaHCO_3$-Lösung ausgeschüttelt und über Na_2SO_4 getrocknet. Der Äther wird abrotiert, und das N-Methylanilin bei 0,1 Torr. abdestilliert. Das so erhaltene Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung verwendet.

Synthese von V (n = 5, R: -CH_3): Aus dem Produkt III wird der Aldehyd nach der Vorschrift: "Org.Syntheses " Vol. IV, S.331, hergestellt (Vilsmeyer-Synthese). Der Hauptanteil des Aldehyds fällt erst bei pH 8-9 als dunkelgelbes Öl aus. Der Rohaldehyd wird nicht weiter gereinigt.

Darstellung von VI (n = 5, R: -CH_3):
Die Verbindung wird durch "Perkin-Kondensation" hergestellt. Ausbeute 20 %, in Methanol/Essigester umkristallisiert. Vorschrift : P. Pfeiffer, Ber. dt. Chem. Ges. 48 (1915) 1796. Die Verbindung VI wird mit methanolischer Kalilauge verseift. Beim Ansäuern fällt die Säure aus, welche aus Methanol/ Essigester umkristallisiert wurde. Fp: 190-190,5°C.
Die so erhaltene Carbonsäure wird in heißem Methanol (70%ig) gelöst und mit K_2CO_3 neutralisiert. In der Kälte fällt das K-Salz aus, welches in heißen Methanol/Wasser aufgenommen und mit $AgNO_3$ in das entsprechende Ag-Salz überführt wird. Das feinkristalline Ag-Salz wird über P_2O_5 getrocknet.

Synthese von H4:

156 mg Stearinsäure - (2)-j-äthylester und 163 mg Ag-Salz werden 1 d in Benzol gekocht. Die Benzollösung wird filtriert und das Filtrat einrotiert (150 mg Rohprodukt). Das Rohprodukt wird über eine Kieselgelsäule (Kieselgel 60, Merck) mit Benzol/Essigester 3 : 1 als Laufmittel gereinigt. Die 1. Fraktion stellt den Diester dar. Der Farbstoff wird in Methanol umkristallisiert.

rotorange Blättchen: FP: 85-87° C.

Analyse: $C_{41}H_{62}O_6N_2$, M = 678

gef.: C: 72,58 %, H:9,29 %, O: 14,20 %

ber.: C: 72,56 %, H:9,14 % O:14,15 %

Synthese von II (n = 5, R: $-CH_2-CHOH-CH_2OH$, acetalisiert)

(1-(6-Bromhexanoyl)-2,3-O-isopropylidenglycerin)

30 g 6-Bromhexansäure werden langsam zu 50 ml Thionylchlorid getropft. Das Gemisch wird 4 h bei Raumtemperatur gerührt und 2 h unter Rückfluß gekocht. Bei Wasserstrahlvakuum wird zuerst das Thionylchlorid entfernt und anschließend das Säurechlorid abdestilliert. Ausbeute 95 %, Sp_{15}: 117° - 120° C.

21g (0,1) 6-Bromhexansäurechlorid werden mit 20 ml trockenem Chloroform verdünnt und zu einer Mischung von 12 g (0,15) Pyridin, 13,5 g (0,1) Acetonglycerin und 100 ml Chloroform bei 5° C zugetropft. Dann wird 8 h bei Raumtemperatur weitergerührt. Das Reaktionsgemisch wird dann 2 x mit Wasser, 1 x mit 5%iger Zitronensäure, 2x mit 5%iger K_2CO_3-Lösung und 2x mit Wasser ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung wird über Na_2SO_4 getrocknet

abrotiert und nicht umgesetztes Acetonglycerin bei vermindertem Druck abdestilliert. Ausbeute 80 %. Analog zu dieser Vorschrift wurde die Verbindung II (n = 2, R:($-CH_2-CHOH-CH_2OH$, acetal.) hergestellt.(Synthese von Acetonglycerin: E. Fischer et al., Chem. Ber. 53, 1589 (1920).

Synthese von III (n = 5, R: $CH_2-CHOH-CH_2OH$, acetal.)
20 g (0,064) Bromhexansäureester (II) werden zu 20 g (0,17) N-Methylanilin gegeben und 4 d bei 40° C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird in 100 ml Chloroform gelöst, alkalisch ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Chloroform und das restliche N-Methylanilin werden abdestilliert. Der Rückstand wird weiterverarbeitet. Ausbeute 70 %. Analog zu dieser Vorschrift wurde die Verbindung III (n = 2, R: $CH_2-CHOH-CH_2OH$, acetal.) hergestellt.

Synthese von IV (n = 5, R: $-CH_2-CHOH-CH_2OH$, x: $-NO_2$)
1 g (7 mmol) Nitroanilin werden in der Wärme in 5 ml 1/2 konz. Salzsäure gelöst und auf 5° C abgekühlt, wobei eine Suspension entsteht. 490 mg (7 mmol) $NaNO_2$ werden in 2 ml Wasser gelöst und langsam zum Nitroanilin getropft. Aus der Suspension entsteht eine klare Lösung des Diazoniumsalzes.
2,2 g (6,3 mmol) der Verbindung (IV (n = 5, R: $-CH_2-CHOH-CH_2OH$, acetal.) werden zuerst mit verdünnter Salzsäure behandelt, um die Acetongruppe abzuspalten und dann zu 5 ml Eisessig und 5 ml Wasser gegeben. Die Azokupplung mit dem Diazoniumsalz wird bei 10° C und pH = 4 vorgenommen. Es entsteht sofort eine rote Farbstoffällung. Das Reaktionsgemisch wird mit einer

10%igen Na-acetat-Lösung gepuffert. Der rote Azofarbstoff wird abgenutscht und getrocknet. Das Rohprodukt wird über eine Kieselgelsäule (Kieselgel 60, Merck) mit Essigester als Laufmittel gereinigt. Die Fraktion mit dem kleineren RF-Wert ergab das gewünschte Produkt. Der Farbstoff wurde in Methanol/Essigester = 1/5 umkristallisiert. Rote, wachsige Plättchen F_p 135,4 - 136° C.

Analysen: Verbindung IV (n=5, R: $-CH_2-CHOH-CHOH$)

$C_{22}H_{28}O_6N_4$, M = 444

gef.: C: 59,40 %, H: 6,17 %, O = 21,55 %, N: 17,72 %

ber.: C: 59,45 %, H: 6,30 %, O = 21,62 %, N: 17,61 %

Analog zu dieser Vorschrift wurde die Verbindung IV (n = 2, R: $- CH_2-CHOH-CH_2OH$, x:NO_2) hergestellt (identisch mit AZ3/0). Rote Kristalle: F_p : 111 - 112° C

$C_{19}H_{23}O_6N_4$, M: 403

gef.: C: 56,39 %, H: 5,55 %, O: 23,75 %, N: 13,97 %

ber.: C: 56,87 %, H: 5,70 %, O: 23,82 %, N: 13,84 %.

Für die Synthese der Verbindung IV (n = 3, R: $-CH_2-CHOH-CH_2OH$, X:) wurde statt Nitroanilin, 4-Nitro-4'-Amino-biphenyl umgesetzt.

Synthese von V (n = 2,5; R: $-CH_2-CHOH-CH_2OH$)

Aus den Produkten III (n = 2,5; R: $CH_2-CHOH-CH_2OH$, acetal.) wird der Aldehyd nach der Vorschrift: "Org. Syntheses" Vol. IV, S. 331, hergestellt (Vilsmeyer-Synthese). Das Reaktionsgemisch wird 10 h bei Raumtemperatur geführt und auf Eis gegossen. Die wässrige Lösung wird mit Na_2CO_3 bis zum pH 9 alkalisiert und mit Dichlormethan ausgeschüttelt. Die

Dichlormethanlösung wird 2 Min. mit verdünnter Salzsäure (0,5 m) (um das restliche Aceton der Isopropylidenverbindung abzuspalten) anschließend mit $NaHCO_3$-Lösung geschüttelt, mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Dichlormethan abrotiert. Der so erhaltene Rohaldehyd wird ohne weitere Reinigung für die Perkin-Kondensation verwendet.

Synthese von VI (n = 2,5; R: $-CH_2-CHOH-CH_2OH$)
Die Verbindungen VI werden durch "Perkin-Kondensation" hergestellt. Vorschrift: P. Pfeiffer, Ber. dt. Chem. Ges. 48, 1796 (1915). 0,05 Mol Rohaldehyd werden mit 0,055 Nitrophenylessigsäure und 10 Tropfen Piperidin 1 h auf 140° C erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit Essigsäure aufgenommen, erwärmt und Wasser hinzugefügt bis zur Trübung der Lösung. Beim Abkühlen der Lösung im Kühlschrank sedimentiert eine zähe, rote Masse. Dieses Produkt wird über eine Säule (Kieselgel 60, Merck) mit Essigester/Methanol (1/5) als Laufmittel gereinigt. Die 2. Farbstoffraktion ergab das gewünschte Produkt. Ausbeute 18 %.

Synthese der Di- und Triglyceridchromophorsysteme

0,8 mmol der Verbindung IV bzw. VIa wird in 20 ml trockenem Dioxan gelöst und 1 mmol Pyridin hinzugefügt. Unter Kühlung (5-10° C) werden langsam 1 mmol Fettsäurechlorid (m = 14,16,18) unter Rühren zur Dioxanlösung gegeben. Nach 4 h Reaktionszeit wird das Dioxan abrotiert, der Rückstand mit Äther aufgenommen, sauer und alkalisch ausgeschüttelt, getrocknet mit Na_2SO_4 und einrotiert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch

aufgetrennt und in einem entsprechenden Lösungsmittel umkristallisiert (Kieselgel 60, Merck, Laufmittel Benzol/ Essigester = 3/1). Es konnten vier Farbstoffraktionen isoliert werden:

1. Fraktion : Triglycerid

2. u. 3. Fraktion: Diglycerid

4. Fraktion : Monoglycerid (Verbindung IV bzw. VI)

Die ermittelten R_F-Werte aus dem Dünnschichtchromatogramm betragen etwa: $R_{F_1} \approx 0{,}95$, $R_{F_2} = 0{,}45$, $R_{F_3} \approx 0{,}40$, $R_{F_4} \approx 0.1$.

Es wurden Massenspektren von den Chromophorsystemen AZ3/16, AZ3/16/16 und H4 aufgenommen. Die Massen der registrierten Molekülionen stimmten mit den berechneten überein. (VARIAN MAT 311, 240 - 230° C, 70 eV).

Verbindung	Summen-Formel (Molekulargewicht)	Analysenwerte (berechnete Werte) C %	H %	O %	Schmelz-punkt
AZ3/16	$C_{35}H_{52}O_7N_4$ (640)	65,44 (65,62)	8,05 (8,12)	17,72 (17,50)	95
AZ3/16/16	$C_{51}H_{82}O_8N_4$ (878)	69,81 (69,70)	9,29 (9,33)	14,31 (14,57)	99
AZ3/20	$C_{39}H_{60}O_7N_4$ (696)	67,00 (67,24)	8,60 (8,62)	16,04 (16,09)	93,0-94,5
AZ3/20/20	$C_{59}H_{98}O_8N_4$ (990)	71,10 (71,51)	9,84 (9,89)	--	99,0-99,5
AZBI3/18	$C_{43}H_{61}O_7N_4$ (745)	69,36 (69,26)	8,28 (8,18)	14,89 (15,03)	136-138
AZ6/20	$C_{42}H_{66}O_7N_4$ (738)	68,47 (68,30)	8,97 (8,94)	--	79-81
AZ6/16	$C_{38}H_{58}O_7N_4$ (682)	66,9 (66,86)	8,50 (8,50)	16,45 (16,42)	81
St6/18	$C_{42}H_{64}O_7N_2$ (708)	71,00 (71,19)	9,00 (9,04)	--	109-110
St3/16	$C_{37}H_{54}O_7N_2$ (638)	69,68 (69,6)	8,58 (8,5)	17,5 (17,9)	100-102

VI. Experimentelle Einzelheiten

1) Messung der Schubflächendiagramme

Die Schubflächendiagramme wurden mit einer von H. Bücher konstruierten Apparatur gemessen [8]. Die in Chloroform gelöste Substanz (c = 0,5-2 mmol) wurde auf einem wassergefüllten Rundtrog gespreitet. Die Flächenabnahme und der Spreitungsdruck wurden kontinuierlich von einem X-Y-Schreiber aufgezeichnet. Der Rundtrog stand auf einem erschütterungsgedämpften Tisch in einem thermoisolierten Kasten.

2) Messung der Absorptionsspektren

Die Absorptionsspektren der auf Glasträger aufgezogenen Farbstoffschichten wurden in einem von H. Bücher und J. Pfau konstruierten Photometer gemessen [1]. Eine hohe Meßgenauigkeit, auch für Absorptionen unter 1 %, wird dadurch erreicht, daß ein zur Hälfte mit Farbstoff beschichteter Objektträger mit einer Schwingfrequenz von 70 Hz und einer Amplitude von 12 mm im Meßstrahl hin und her bewegt wird. Als Absorption wird A = 1-T aufgenommen. Im Meßbereich 1 % soll eine Empfindlichkeit von $A \approx 5 \cdot 10^{-5}$ erreichbar sein.
Die Absorptionsspektren der Farbstoffmonoschichten an der Luft- Wasser-Grenzfläche wurden mit einem von P. Fromherz konstruierten Einstrahlphotometer gemessen [9]. Der Verlauf des Strahlenganges ist in Fig. (1), S. 9 skizziert. Der Farbstoff wird auf einem wassergefüllten Rundtrog zwischen zwei Barrieren gespreitet und bis zu einem gewünschten Oberflächendruck komprimiert. Der zwischen den Barrieren ein-

geschlossene Farbstoffilm kann in den Strahlengang hinein und heraus bewegt werden. Der Ausgangsstrom am Photomultiplier während der Referenzphase (saubere Wasseroberfläche im Strahlengang) wird durch manuelle Nachregelung der Dynodenspannung auf einen vorgegebenen Referenzstrom abgestimmt. Der gemessene Photostrom bzw. der Spannungsabfall an dem Arbeitswiderstand während der Meßphase gibt dann direkt die Absorption der Farbstoffschicht an. Die Messgenauigkeit lag etwa bei $A \approx 5 \cdot 10^{-4}$.

3) Messung der Elektrochromiespektren

Die Apparatur zur Messung für die Elektrochromiespektren ist von H. Bücher konstruiert worden [11]. Die Spektren wurden jedoch nicht bei -190° C in einem He.-Kryostaten aufgenommen, sondern bei Raumtemperatur in einer hierfür konstruierten Probenkammer. Die Dünnschichtkondensatoren wurden mit zwei Klemmen, die gleichzeitig für elektrischen Kontakt sorgten, auf einem Kunststoffrahmen befestigt. Der Rahmen ließ sich in 90° und 45°-Stellung zum Meßstrahl drehen.

Für die Elektrochromiemessung wurde an die Kondensatorklemmen eine Sinus-Wechselspannung (ν = 480 Hz, $U_{pp} < 7$ V) angelegt, die gleichzeitig als Referenzsignal für den "lock-in"-Verstärker diente. Eine Absorptionsänderung aufgrund eines linearen Elektrochromieeffektes erzeugt am Photomulitplier-Arbeitswiderstand eine Wechselspannung von 480 Hz, ein quadratischer Effekt eine Wechselspannung von der doppelten Frequenz. Mit

Hilfe der lock-in-Technik können die beiden Wechselspannungsanteile getrennt verstärkt werden. Die Zeitkonstante am lock-in-Verstärker wurde der Empfindlichkeit und dem Wellenlängenvorschub des Monochromators angepaßt. Gewöhnlich wurde bei einem Wellenlängenvorschub von 20 $\frac{nm}{Min}$ und einer Zeitkonstanten von 1 s gemessen, das entspricht 1 nm/ 3 Zeitkonstanten.

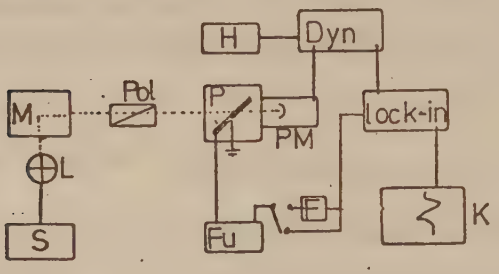


Fig. (69)

Schematische Anordnung zur Messung der Elektrochromiespektren

S : Stromversorgungsgerät, Rohde & Schwarz, Typ:NGRE 50/30

L : Xenon-Lampe, Osram XBO 150 W

M : Monochromator, Bausch & Lomb

Pol: Glan-Thompson-Prisma

K : Kompensationsschreiber, Servorgor S, RE 541

p : Probenkammer mit Probe

H : Hochspannungsgerät "Nucletron"

Dyn: Dynodenspannungsregelung

PM : Photomultiplier, EMI 9558 BQ

Fu : Funktionsgenerator, Hewlett-Packard

F : Frequenzverdoppler (Zweiweg-Gleichrichter)

lock-in: "Lock-in"-Verstärker PAT Typ: HR-8

4) Chemikalien

Arachinsäure, Stearinsäure und Tripalmitin (Fluka,Buchs) (2 x in Methanol umkristallisiert).

6-Bromhexansäure (Ega-Chemie, Steinheim).

Alle übrigen Chemikalien wurden von der Firma Merck, Darmstadt, bezogen.

Die Analysen der Farbstoffe wurden von der Firma Beller, Göttingen, durchgeführt.

VII. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde eine Möglichkeit aufgezeigt, maßgerechte Moleküle zu synthetisieren, die die für den molekularen Systemaufbau gewünschten Eigenschaften besitzen. Das Ziel, monomolekulare Farbstoffilme herzustellen, in denen die Chromophorlängsachsen senkrecht zur Filmebene orientiert sind, wurde durch die Verwendung von "Diglyceridchromophorbausteinen" erreicht. Die Eigenschaften dieser Farbstoffmoleküle in monomolekularen Schichten an der Luft-Wasser-Grenzfläche wurden untersucht. Aus Messungen des Dichroismus und dem entsprechenden Platzbedarf der Farbstoffmoleküle im monomolekularen Film konnten Modelle für die Struktur der Schichten abgeleitet werden. Die Farbstoffe AZBI3/18, AZ3/16 und die Farbstoffmischung AZ3/16:AZ3/16/16 = 1:2 bilden dicht gepackte monomolekulare Filme mit einheitlicher Orientierung der Chromophorlängsachsen senkrecht zur Schichtebene. Aufbausysteme aus übereinandergelagerten Fettsäure- und Farbstoffschichten konnten auf Glasträgern hergestellt werden. Farbstoffschichten der Zusammensetzung AZ3/16:AZ3/16/16 = 1:2, AZBI3/18:C_{18}OOH = 2:1 und H4:C_{18}OOH = 1:1 wurden in Dünnschichtkondensatoren eingebaut und die Absorptionsänderung der Farbstoffe im elektrischen Feld untersucht. Aus den Elektrochromiemessungen konnten die Polarisierbarkeits- und Dipolmomentänderungen für den Anregungsprozeß ermittelt werden.

VIII. Literaturverzeichnis:

1) H. Kuhn, D. Möbius, H. Bücher, in: Physical Methods of Chemistry, Vol. I, Part IIIB (Herausgeber A. Weissberger and B. W. Rossiter) New York, 1972.

2) B. Mann, Dissertation, Marburg 1971.

3) U. Schoeler, K.H. Tews and H. Kuhn, J. Chem. Phys. 61, 5009 (1974).

4) K.H. Drexhage, M.M. Zwick, H. Kuhn, Ber. Bunsenges. 67, 62 (1963).

5) G. Sprintschnik, H.W. Sprintschnik, P.P. Kirsch, D.G. Whitten, J.A.C.S. 98, 2337 (1976).

6) J.T. Davies, E.K.Rideal, "Interfacial Phenomena". Academic Press, New York 1961.

7) W. Liptay, Angew. Chem. 81, 195 (1969).

8) H. Bücher, Diplomarbeit, Marburg 1968.

9) P. Fromherz, Z. Naturf. 28c, 144 (1973).

10) S. Schmidt, R. Reich
R. Reich, S. Schmidt } Ber. Bunsenges. 76, 589, 599, 1202 (1972).

11) H. Bücher, Dissertation, Marburg 1970.

12) K.H. Drexhage, Habilitationsschrift, Marburg 1967.

13) J. Heesemann, Diplomarbeit, Hamburg/Göttingen 1974.

14) C.H. Giles u. E.L. Neustädter, J. Chem. Soc. 918 (1952).

15) N.K. Adam "The Physics and Chemistry of Surfaces, 3. Aufl. Oxford University Press 1941.

16) G. Müller, Proc. Roy. Soc. A. 114, 542 (1927).

17) R. Hensch, Koll.-Z. u. Z. Polymer 236, 31 (1970).

18) H. Steinbach, Chr. Sucker, Koll.-Z. u. Z. Polymer 251, 653 (1973).

19) W.H. Bragg, W.L. Bragg, "X-ray and Crystall Structure" S. 233, London, 1924.

20) I. Langmuir, J. Amer. Chem. Soc. 39, 1848 (1917)

21) K.B. Blodgett, J. Amer. Chem. Soc. 57, 1007 (1935).

22) H. Bücher, O.v. Elsner, D. Möbius, P. Tillmann und J. Wiegand, J. Phys. Chem. N.F. 65, 152 (1969).

23) J. Czekalla, Chimia 15, 26 (1961).

24) H. Labhart, Chimia 15, 20 (1961).

25) W. Liptay u. J. Czekalla, Ber. Bunsenges. 65, 721 (1961). siehe auch 7).

26) E. E. Polymeropoulos, private Mitteilung.

27) R.W. Mann et al., J. Chem. Phys. 58, 3828 (1973).

28) H. Kuhn, "Die Methode des Elektronengases", Vorträge am Ferienkurs über die Theorie der π-Elektronensysteme, Konstanz, 1963.

29) Edward M. Purcell, "Berkeley Physics Course", Volume 2, Mc.Graw-Hill, New York 1965.

30) K. Seibold, H. Navangul und H. Labhart, Chem. Phys. Letters 3, 275 (1969).

31) H. Kuhn und A. Schweig, Chem. Phys. Letters 1, 255 (1967).

Für die Anregung dieses Themas, wertvolle Diskussionen und die stete Förderung dieser Arbeit möchte ich Herrn Prof. Dr. Hans Kuhn herzlich danken. Mein Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. J. Troe, der die Betreuung dieser Arbeit übernahm.
Ferner danke ich den Herren Dr. habil. D. Möbius für die Einführung in den molekularen Systemaufbau, Dr. P. Fromherz für die Überlassung des Photometers, Dr. E. Neher und Dr. H.-P. Zingsheim für viele nützliche Diskussionen und Dr. G. Habison für Ratschläge zur Synthese der Farbstoffe.

Lebenslauf

Jürgen Heesemann, geb. am 26. November 1948 in Kassebruch, Kreis Wesermünde

1955 - 1959	Volksschule Kassebruch
1959 - 1965	Progymnasium, Waldschule Hagen
1965 - 1967	math.-naturw. Gymnasium, Humboldtschule Bremerhaven
1967 - 1969	18 Monate Grundwehrdienst als Sanitäter
SS.1969-1973	Studium der Chemie an der Universität Hamburg
12.7.1971	Vordiplom in Chemie
1973	Diplom-Hauptprüfung
SS. 1973	Studium der Chemie und Medizin an der Georg-August-Universität Göttingen.
SS. 1973- SS.1974	Diplomarbeit am Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie unter Leitung von Prof. Dr. H. Kuhn Thema: Vorgefertigte Systeme monomolekularer Schichten als Dielektrika und Elektrochromie eingebauter solvatochromer Farbstoffe
3.7.74	Hauptdiplom in Chemie, Universität Hamburg
WS. 74/75	Beginn der Dissertation unter Leitung von Prof. Dr. H. Kuhn (Betreuung Prof. Dr. J.Troe, Universität Göttingen)
21.3.75	ärztliche Vorprüfung
30.3.1976	1. Abschnitt der ärztlichen Prüfung